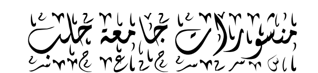
كيمياء البيئة









كيمياء البيئة

الدكتور

حسان صديق

الدكتور

نائل يسري

لطلاب السنتين الثالثة والرابعة

قسمي (ك ت - ك ب)

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية

١٤٣١هـ - ٢٠١٠م

الفهرس

الفصل الأول

كيمياء البيئة

الفصل الثاني

الغلاف الجوي؛ كيمياء وتلوث

الفصل الثالث

التفاعلات الكيميائية والتفاعلات الكيميائية الضوئية في الغلاف الجوي

الفصل الرابع

الغلاف المائي

الفصل الخامس

تلوث الماء

الفصل السادس

مراقبة جودة الماء

الفصل السابع

القشرة الأرضية وكيمياء الأرض

الفصل الثامن

كيمياء التربة

الفصل التاسع

تلوث التربة

الفصل العاشر

التلوث بالمبيدات الكيميائية

الفصل الحادي عشر

النفايات الخطرة والتسمم الكيميائي

المقدمة

منذ الخلق، أوجد الله في الأرض الكائنات الحية بكلّ أصنافها وأنواعها المختلفة بدءًا من وحيدات الخلية مرورًا بمختلف الكائنات النباتية والحيوانية وانتهاءً بالإنسان، كانت الموارد الموجودة على سطح الأرض كلّها، من ماء وهواء وتربة وماتحويه من مكونات مادية وما تستمده من طاقة الشمس مقدرة لتكفل استمرار حياة كل هذه الكائنات جميعها من دون ظهور أي خلل أو عوز على مر ملايين السنين. لكن تدخل الإنسان لاستنفاذ الموارد الطبيعية بشكل جائر، لاسيما بعد الثورة الصناعية، وطرح المخلفات بشكل عشوائي واصطناع مركبات كيميائية ذات مقاومة عالية للتفكك والتحلل الحيوي الطبيعي، بما فيها المبيدات الكيميائية والبوليميرات متعددة الأنواع والاستعمالات والمنظفات الصناعية، فضلاً عن الاستهلاك الكبير والمفرط للوقود الأحفوري في محطات توليد الطاقة والمصانع ووسائط النقل، ذلك كله أحدث خللاً في البيئة الأساسية على المستويات جميعها نتيجة لظهور ملوثات كثيرة في الماء والهواء والتربة، وتغير المواصفات الحيوية والكيميائية والفيزيائية لهذه المكونات.

نستعرض في هذا الكتاب أهم مواضيع الكيمياء البيئية بوصفها حداً أدنى من المعلومات حول الموضوعات المطروحة للدراسة في هذا المنهاج، لا سيما أن المسألة البيئية هي مسألة متغيرة المعطيات باستمرار مستمر في ظل التطور التقني المتسارع بشكل يومي ولحظي.

فقد شمل الكتاب أحد عشر فصلاً، حيث قام الدكتور نائل يسري بكتابة الفصول الأربعة الأولى. تطرّق في الفصل الأول إلى المفاهيم والمصطلحات العامة في مجال كيمياء البيئية وأهم الدورات الطبيعية والتفاعلات العناصر الأساسية في البيئة. أما الفصل الثاني، فقد تضمن دراسة الغلاف الجوي بما يحوي من مكونات وطرائق توزعها وتبادلات الطاقية ضمنه ومع الكون الخارجي. ويلخص الفصل الثالث التفاعلات الكيميائية والتفاعلات الكيميائية الضوئية لأهم العناصر المتوافرة بتراكيز طبيعية أو ملوثة في الغلاف الجوي. أما الفصل الرابع فقد بحث في المفاهيم الأساسية

وخواص الغلاف المائي، إذ تم التطرق لخواص عناصر الأوساط المائية وأهمها وتأثيرها على التغيرات الحيوية فيها.

وقام الدكتور حسان صديق بكتابة الفصول من الفصل الخامس إلى الحادي عشر. تحدث في الفصل الخامس عن تلوث الماء، وبينّ أهم العناصر الكيميائية الملوثة، أما الفصل السادس فقد خصص لمراقبة جودة الماء بالإشارة لأهم القياسات والتحاليل المتبعة لتحديد صلاحية الماء ثم توضيح كيفية معالجة الماء من الملوثات. يستعرض الفصل السابع المعلومات الأولية عن القشرة الأرضية وكيمياء الأرض من خلال الإشارة لتحولات الصخور وكذلك لأهم خامات القشرة الأرضية والجوانب البيئية للقشرة الأرضية. وتطرق الفصل الثامن إلى أهم مفاهيم كيمياء التربة، بما تحويه من ماء وهواء وعناصر كيميائية أخرى وعلاقتها بالزراعة والبيئة والهندسة الجينية والصحة. أما الفصل التاسع فقد خصّص للحديث عن تلوث التربة ومصادر هذا التلوث. والفصل العاشر تحت عنوان التلوث بالمبيدات الكيميائية عرض تصنيف أهم المبيدات الكيميائية ومصادر التلوث بهذه المبيدات وسميتها وطرائق تأثيرها ليشير في نهاية الفصل لأهم المقترحات والتوصيات لحماية البيئة من الآثار السلبية للمبيدات. أما الفصل الأخير فهو بعنوان النفايات الخطرة وكيفية التعامل معها ومعالجتها، ويستعرض أيضاً المفاهيم الأساسية للتسمم الكيميائي وأخطاره والآثار الكمية والكيفية الناتجة عنه وكيفية التعرض لهذه السموم.

وأخيراً نتوجه بالشكر الجزيل إلى كل من شارك في إعداد هذا الكتاب بشكله اللائق، آملين أن نكون قد وفقنا بما يفيد أجيال أمتنا العربية، راجين أن لايبخل أحد بإبداء أية ملاحظة لتصويب وتطوير هذا الكتاب مستقبلاً.

والله ولي التوفيق

حلب ٢٠١٠/٧/٢٧

د. نائل يسري　　　　د. حسان صديّق

الفصل الأول

كيمياء البيئة

Environmental Chemistry

1-1 المقدمة

يعد علم البيئة Ecology من العلوم الحديثة ذات المجالات الواسعة التي يصعب تعريفها، وذلك بسبب تعدد المجالات العلمية التي تنضوي تحت راية هذا العلم.

البيئة، هذا المجال الرحب الواسع الذي تعيش فيه الكائنات وتتفاعل معه، مؤثراً ومتأثراً بها، كانت ومازالت، تعاني الكثير من المشكلات التي تركت بصماتها فيها. والمشكلات التي كانت طاغية أمس، مثل الأحداث الداخلية للأرض من براكين وزلازل، والظواهر الجوية العنيفة من عواصف وأعاصير، مغايرة لمشكلات اليوم التي باتت تقلق مضاجعنا، وتهدد مستقبلنا، حيث يقف الإنسان وراءها لكونها من مخلفات تطوره الحضاري. فبعد الاكتشافات الكبرى والثورة الصناعية، ساء الوضع مع تقدم التقنيات وتكاثر البشر بشكل لا مثيل له، وممارستها لتأثير أكثر فأكثر قوة على عالم الأحياء وأخطر تلك المشكلات التي يعيشها الإنسان في كل لحظة من لحظات حياته، هي مشكلة التلوث التي يعاني منها هواؤنا الذي نستنشقه وتربة أرضنا التي نستقي منها مواردنا الغذائية، ومياهنا التي نشرب منها، ونروي مزروعاتنا بها بالاضافة إلى الضوضاء التي لا يجد الإنسان اليوم مهرباً منها.

من هنا نجد أن علم البيئة الذي كان في الماضي مجهولاً أو متجاهلاً، غدا اليوم ضمن المفردات التي يستخدمها إنسان الشارع. والعمل المطلوب فعله يتطلب تضافر الجهود جميعها للوصول إلى عالم سليم، وذلك انطلاقاً من العمل الفردي، وهكذا كان مضمون شعار مؤتمر الأمم المتحدة للبيئة (إستوكهولم، ١٩٧٢):

"Thing Global and act local"، أي "فكر شمولياً واعمل محلياً"

2-1 مفاهيم أساسية للبيئة:

يعد مفهوم البيئة من المفاهيم التي راجت حديثاً، وكثر استخدامها بصورة لافتة، في النصف الثاني من القرن العشرين، كما لو كان هذا المفهوم واضحاً تماماً، لكن عند تحليله يغدو جسماً هلامياً غير محدد الأبعاد. وبادئ ذي بدء نشير إلى أن تحديد مفهوم البيئة ليس أمراً ميسوراً، كما يتصور لبعضهم، وإنما يتعذر أحياناً تقديم مفهوم محدد للفظ شائع الاستعمال، يفهمه كل فرد في حدود استخدامه المباشر له. وكان من أثر شيوع استخدام لفظ البيئة أن تعددت مفاهيمه، نظرا لارتباط كل مفهوم بنمط العلاقة بينه وبين مستخدمه. بعبارة أخرى يتعدد هذا المفهوم باختلاف رؤية الباحث في كل فرع من فروع العلوم المختلفة، إذ يعرف البيئة وفقا لرؤيته ومن زاوية تخصصه. وذلك يرجع إلى كثرة العلوم التي تهتم بدراسة البيئة وتعدد المداخل لها مثل علوم النبات والحيوان والفيزيولوجيا والكيمياء والجيولوجيا علاوة على الفيزياء والإلكترونيات وبعض العلوم الإنسانية. ويعزو البعض هذا الاختلاف إلى التداخل بين مفهوم البيئة والعلاقة المتبادلة بين الكائنات الحية وبيئتها أي مفهوم الإيكولوجيا Ecology إذ يستوعب المفهوم الأخير معنى البيئة ويشمله.

بناءً على ما سبق نستطيع أن نورد هنا، كمقدمة، بعض المفاهيم المستخدمة في دراسة علوم البيئة.

1-2-1 البيئة[1] Environment:

هي عبارة عن المجال المكاني، له خصائصه الطبيعية والحياتية المميزة. وإذا كان من الممكن النظر إلى سطح الأرض برمته على أنه بيئة متميزة عن غيرها من بيئات الكواكب الأخرى، إلا أن بيئة الأراضي اليابسة تختلف عن بيئة البحار والمحيطات. حيث تتألف البيئة، عموماً، من عناصر حية (الأحياء كلها من نباتات وحيوانات وإنسان) ومن عناصر غير حية (الماء والهواء والصخور والتربة).

تتفاعل هذه العناصر مع بعضها بعضاً ومع هذا الحيز، ويضفي تفاعلها صفات مميزة لهذا الوسط. تم تحديد مفهوم البيئة في مؤتمر الأمم المتحدة للبيئة (إستوكهولم، 1972) بمعناه الواسع الذي يشتمل على الطبيعة، بمائها وهوائها، وتربتها، ومعادنها،

---

[1] **في اللغة العربية كلمة البيئة مشتقة من "بوأ" و"تبوأ" أي نزل وأقام، والاسم البيئة والمباءة بمعنى المنزل.**

ومصادر الطاقة، والنباتات الطبيعية والحيوانات المتوافرة، والإنسان الذي يستثمر ويستغل الموارد المتاحة في الطبيعة ليلبي حاجاته. بذلك يقسم نظام البيئة إلى النظام الطبيعي والنظام الثقافي الحضاري. حيث يشمل النظام الطبيعي عناصر الماء والهواء والتربة ومصادر الطاقة والنباتات والحيوانات البرية. أما النظام الحضاري فيقوم على استغلال البيئة الأساسية الطبيعية لتشييد حضارة اجتماعية، ثقافية تلبي حاجات الإنسان ومتطلباته.

2-2-1 علم البيئة Ecology

تشتق كلمة Ecology بالإنكليزية، Ecologie بالفرنسية من الأصل اليوناني لمجموع كلمتي oikos ومعناها البيت أو الوسط، ومن logos ومعناها علم، وهي كلمة حديثة العهد نسبياً اقترحها العالم البيولوجي الألماني ارنست هيكل Ernest Hackel عام 1869. يهتم علم البيئة بدراسة الكائنات الحية في وسطها أو بيئتها التي تعيش فيه (at home) وإظهار العلاقات المتبادلة ما بين العناصر الحية وغير الحية والموجودة في نفس المحيط. وحديثاً يعرّف علم البيئة بأنه أحد فروع علوم الحياة (Biology) الذي يهتم بدراسة العلاقات المتبادلة بين الكائنات الحية والعوامل المحيطة بها، والتي تشكل الوسط أو المحيط (Environment).

تنقسم الأوساط البيئية إلى بحرية، نهرية، جبلية، جوية. ويمكن تعريف الوسط بدقة أكبر كأن نحدد بعض العوامل المحددة للوسط مثل درجة الحرارة، أو الرطوبة، أو الملوحة، وبذلك تكون العوامل التي تؤلف البيئة هي عبارة عن مجموعة من المؤثرات الطبوغرافية الحيوية والمناخية.

3-2-1 النظام البيئي Ecosystem:

من غير الممكن دراسة عامل واحد من العوامل المحددة للوسط البيئي من دون دراسة العوامل الأخرى فدرجة الحرارة بمفردها لا يمكن أن تحدد إمكانية عيش كائن حي في وسط معين من دون معرفة الشروط الأخرى من ضغط جوي، نسبة الرطوبة، وجود مواد كيميائية، أو ملوثات معينة.

فالنظام البيئي هو عبارة عن مجمع حيوي Organic community ينظم نفسه بنفسه، مكوناً من النباتات والحيوانات المتفاعلة مع بعضها ومع بيئتها غير الحية (تربة، صخر، ماء، هواء، مناخ...). وهذا ما يجعل من النظام البيئي، نظاماً يتميز بالتعقيد

والتوازن، حيث يمكن أن يكون مستقلاً عن مصادر المادة والطاقة الخارجية باستثناء طاقة الشمس، ويتميز بقدرته على استغلال المواد والمركبات اللاعضوية والأساسية المتوافرة فيه من أجل بقاء الحياة، ويمكن أن يتهدم بفعل عوامل خارجية.

4-2-1 التلوث البيئي Environmental Pollution

برز التلوث بوضوح بوصفه مشكلة بيئية ومعضلة في حياة الإنسان، منذ بداية القرن التاسع عشر، مترافقاً مع اتساع النشاط الإنساني، خصوصاً حول تجمعات المدن، ونتيجةً لعصر النهضة الذي عرف الصناعة. فالثورة الصناعية التي ظهرت في الأربعينيات أحدثت تغييراً في الصفات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية لإطار حياة الإنسان (البيئة). كان لهذا التغيير آثاره الضارة على الإنسان نفسه وممتلكاته، إذ أخلَّ بالكثير من الأنظمة البيئية التي كانت تتسم بالتوازن، ليحل محلها تلوث مؤذٍ شمل في الغالب، مجالات الحياة البشرية كلها: مادية وصحية ونفسية واجتماعية.

لقد طغى التلوث بوصفه مظهراً سلبياً للتقدم (التكنولوجي) الذي جرى وراءه الإنسان بكل قواه من دون أن يفطن إلى أنه قد شارك – بقصد أو من دون قصد – في إلحاق أبلغ الأضرار بالبيئة. وقد تنبهت الكثير من الهيئات إلى خطورة الحالة التي توصل إليها تلوث البيئة اليوم، وأصبح خطره الداهم هو الشغل الشاغل لجهات وأجهزة علمية كثيرة.

لكي نصل إلى تعريف مناسب لمعنى تلوث البيئة، يجب أن يرسخ في الأذهان أن البيئة الملائمة للحياة تعتمد مواصفات خاصة، ومقاييس تتميز بها مستلزمات الحياة في هذه البيئة أو الوسط الذي يعيش فيه الكائن الحي. فإذا أُدخلت إلى هذا الوسط عوامل إضافية لمستلزمات الحياة بشكل مفاجئ أو متتابع، فالنتيجة تكون الخطر أو الضرر للكائنات الموجودة في هذه البيئة الملوثة. بذلك فإن التلوث – عموماً – هو: "إدخال مواد أو طاقة في البيئة بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، يمكنها أن تعرض صحة الإنسان أو الكائنات الحية الموجودة للخطر، أو تلحق ضرراً بالمصادر الحيوية والأنظمة البيئية، أو تشكل اعتداءً على مناهج الحياة أو تعوق الاستخدامات الأخرى المشروعة للبيئة على نحو أفضل". وبذلك يتضمن مفهوم التلوث أي تغيير في الصفات الطبيعية للوسط (ماء، هواء، التربة) بحيث يصبح غير مناسباً للاستعمالات المقصودة

منه، وذلك من خلال إضافة مواد غريبة، أو زيادة كميات بعض المواد الموجودة في هذا الوسط تحت الظروف الطبيعية أو الاستهلاك العشوائي للموارد الطبيعية الموجودة فيه بشكل لاتعوضه المقدرة الطبيعية للتجدد. بعبارة بسيطة فإن التلوث يوجد عندما توجد أي مادة أو طاقة في غير مكانها وزمانها وكميتها المناسبة.

ويستفاد من ذلك أن التلوث إما أن يكون طبيعياً، ينشأ بفعل العوامل الطبيعية كالزلازل والبراكين والفيضانات، وإما أن يكون بشرياً يرجع إلى فعل الإنسان بسبب زيادة الإصدارات الناتجة عن استغلاله لموارد الطبيعة عبر التكنولوجيا المستخدمة.

5-2-1 التوازن البيئي Ecological Equilibrium

يتمثل أي نظام بيئي بالعلاقات الداخلية الديناميكية بين أشكال الحياة وبيئتها الطبيعية، بحيث يعبر عن تلك العلاقات بالدورات الطبيعية للمواد في البيئة الأساسية، والتي تقدم حركة مستمرة للمركبات الضرورية للحياة. فالدورات الطبيعية لمكونات البيئة تعمل بصورة رئيسية على إبقاء التوازن بين عناصر النظام البيئي، وتساعد عملية التوازن في الدورات الطبيعية والنظم البيئية على ثبات الغلاف الجوي واستقرارالحياة. وإذا ما حدث تغيير في أي جزء من عناصر النظام البيئي في أي منظومة، كانخفاض الأمطار في المنظومة الصحراوية أو احتطاب الأشجار الغابات أو دخول الملوثات الى منظومة ما، يؤدي الى الخلل بهذه المنظومات مما يؤدي بدوره إلى تحول في البيئة، واختلال في نظامها وتوازنها.

لسنا الآن بصدد الدخول بتفاصيل تحولات النظام البيئي ونتائجه لكنها قد تتم بأساليب متعددة، أهمها:

- التحويل (Deflection) مثل تحويل الغابات إلى أراضي زراعية،
- التبسيط (Simplification) مثل تضاؤل عدد الكثير من الحيوانات نتيجة للصيد،
- الإزالة أو الفقدان (Obliteration) مثل فقدان نوع معين من الأسماك نتيجة تغير درجة الحموضة أو pH الوسط المائي الذي تعيش فيه.
- التدجين (Domestication) مثل تدجين الحيوانات الأليفة والاستفادة من منتجاتها.
- التنويع (Diversification) مثل التعديل الوراثي، من أجل خلق أجيال مختلفة وراثياً.

بذلك نجد أن التوازن البيئي يشارك كأساس لاستمرار الوجود وتطور الحياة على سطح الأرض. حيث يتحقق في النظم المتوازنة بيئياً التوازن الكامل بين عناصر السلسلة الغذائية: المستهلكون بمستوياتهم، والمنتجون على اختلاف أنواعهم ممن يشكلون مصادر الغذاء للمستهلكين. إذ يكون الشرط اللازم لكي يستطيع الكائن الحي العيش والاستمرار في حياته ضمن نظام بيئي معين، أن يتوافر فيه ما يلي:

أ- القدرة على تأمين الحدود الدنيا من متطلباته المعيشية.

ب- عدم احتوائه على مواد تعيق الحياة وتمنعها.

3-1 الدورات الطبيعية لبعض المكونات البيئية الأساسية:

تنتظم بعض مكونات البيئة الطبيعة وفقاً لحركة دائمة، متبعةً في ذلك دورة متكاملة، ويساعد فهم هذه الدورات الطبيعية في فهم المشاكل البيئية وبذلك يتم فهم كيفية حدوث التلوث وانتقاله إلى الإنسان والكائنات الحية الأخرى. قد يخيل إلينا أحياناً أن دورة المواد في الطبيعة تحدث دون وجود الحياة على الأرض، لكنها فعلياً تتأثر بشكل كبير بنمط الحياة، وبشكل أساسي بطبيعة النباتات والأحياء الدقيقة الموجودة في وسط معين. إذ يتثبت غاز CO_2 بوصفه جزءاً من دورة الكربون في الكتلة الحيوية، ويتثبت N_2 الجوي بشكله العضوي بوصفه جزءاً من دورة النيتروجين. والعمل المعاكس لعملية التثبيت هذه، هي عملية التحول إلى الشكل اللاعضوي حيث تتحول الروابط الحيوية إلى شكلها اللاعضوي. تقدم الطاقة الشمسية الدعم الجوهري للدورات الكيميائية الحيوية (Biochemical Cycles) التي تُضبط بشكل دقيق، وتوجَّه بالطاقة المبذولة من قبل المتعضية الحية. حيث يمكن أن نقول إن الطاقة الشمسية المقدمة للدورة المائية تلعب دوراً بارزاً في تحريك المواد اللازمة للحياة.

1-3-1 الدورة المائية Hydrological Cycle

الماء مورد طبيعي دائم متجدد، ويوجد في الطبيعة وفقاً حركة تبادلية مستمرة، بين الجوّ من جهة، واليابسة والمسطحات المائية من جهة أخرى، فالكمية الإجمالية المتوسطة للماء من بخار، ومسطحات مائية، ومياه جوفية تكون ثابتة.

يتوزع الماء في الكرة الأرضية بشكل كتل جليدية، وفي المحيطات، وفي المياه الجوفية، وفي البحيرات والأنهار، وجزء من المياه يدخل الهواء كبخار نتيجةً لانتقال الطاقة الشمسية، حيث يبقى عالقاً في الهواء حتى يفقد طاقته من جديد، عندها يتساقط بشكل أمطار أو ثلوج. تعد كمية الطاقة المتبادلة لتشكل ومن ثم تكاثف بخار الماء جزءاً هاماً من النقل الطاقي الذي يوجه طقس العالم. من جهة أخرى يدخل جزء كبير من المياه في بناء خلايا الأجسام الحية، ويتبادل عبر العمليات الحية مثل التركيب الضوئي والتنفس.

يلخص الجدول (1-1) الحجم الإجمالي للمعدل السنوي لدورة ماء الهطولات والتبخر. حيث يتبين أن التبخر من البحار والمحيطات يزيد على كمية الهطول هناك بحوالي 45 تريليون m^3، أي بنسبة 9%، وتمثل هذه النسبة كمية المياه المتاحة للاستعمالات البشرية التي تتحرك دائماً من اليابسة إلى المحيطات، ضمن الجداول والأنهار، ومن المحيطات إلى الجو، محققةً بذلك التوازن في الدورة المائية، ومقدمةً بذلك الماء الإضافي للإنسان ليلبي منه احتياجاته.

الجدول (1-1) معدل الحجم الإجمالي السنوي للماء الهاطل والمتبخر

العنصر	فوق اليابس تريليون m^3	فوق المسطحات المائية تريليون m^3	المجموع تريليون m^3
الماء الهاطل	119	388	507
الماء المتبخر	74	433	507
الفرق وتشمل الماء السطحي الجاري	45	45	

نجد بذلك أن الماء في الكرة الأرضية يدخل ضمن عملية توازنية مستمرة بين التبخر والنتح، والهطول، والجريان السطحي، وحركة المياه الجوفية، لتعزز بذلك صلة الوصل بين المحيط المائي واليابسة. فجزيئة الماء H_2O لاتتفكك تحت تأثير الشروط الجوية الطبيعية، بل تتحول من طور إلى آخر.

قد تؤثر الفعاليات البشرية على دورة المياه من مثل تحويل الغابات الى أراضٍ زراعية، وتكثيف الإنتاجية الزراعية الذي يؤدي بدوره إلى اضطرابات في النمو، ويؤثر بالتالي على عملية النتح Transpiration والمناخ الكلي. حيث تزداد نسبة

الأمطار الجارية والتعرية erosion وتراكم الطمي في الجسم المائي. لتتسارع دورة المواد المغذية التي تؤدي بدورها لإخصاب المياه السطحية بالمغذيات، مما يؤدي إلى تغيير في الخواص الكيميائية وبالتالي الحيوية للجسم المائي.

2-3-1 دورة النيتروجين Nitrogen Cycle

يعد وجود النيتروجين ومركباته في الغلاف الجوي ضرورياً لبقاء الحياة واستمرارها، كونه عنصراً أساسياً في بناء المادة الحية (يدخل في تركيب البروتينات التي تبني منها الأحياء خلاياها وتجدد التالف منها).

ورغم أن النيتروجين يشغل النسبة الأكبر في الجو (78% من حجم الهواء) إلاّ أنه يبدو للوهلة الأولى غازاً خاملاً عديم النفع مباشرة لمعظم الأحياء، ولا بد للاستفادة منه من تحويله إلى مركبات نيتروجينية تستطيع الأحياء امتصاصها، بذلك تكون عملية التحول التي تحتاج إلى طاقة عالية لتفكك الرابطة الثلاثية للنيتروجين، وتفاعله لتشكل أكاسيد النيتروجين، هي العامل المحدد لدخول النيتروجين عبر دورته. يمكن تلخيص الطرائق التي يتم بها تثبيت النيتروجين الجوي وفق آليتين:

أ- **التثبيت الحيوي Biological Fixation**: ويتم بواسطة بعض الكائنات الحية الدقيقة الموجودة في التربة من مثل البكتريا والطحالب، وتدعى بالمثبتات النيتروجينية Nitrogen Fixers، حيث تحول النيتروجين N_2 إلى أمونيا ومركباته ونتريت ونترات، ثم يقوم النبات بامتصاص أملاح النترات واستخدامها في بناء البروتين. تكثر هذه الكائنات في العقد الجذرية للبقوليات والتي تعد زراعتها عامل إخصاب.

ب- **التثبيت الجوي Atmospheric Fixation**: يدخل النيتروجين إلى التربة بفعل العوامل الجوية مثل البرق والصاعقة، إذ يتحول إلى نترات نتيجة اتحاد النيتروجين مع الأوكسجين بفعل طاقة البرق الكهربائية، لتسقط مع مياه الأمطار على التربة وتدخل في دورة الغذاء النباتي.

ثمة توازن يحكم أفعال البروق والبكتريا المثبتة للنيتروجين وتلك البكتريا المحررة له لتثبيت كمية النيتروجين في الغلاف الجوي عند 78%. يعتبر النيتروجين معيقا للاحتراق وواق للنباتات، فلو كانت كميته أقل في الهواء، وكمية الأوكسجين أكبر

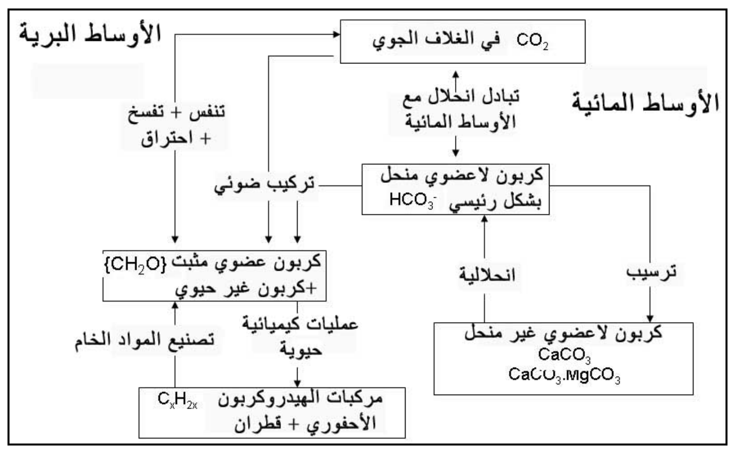
لاحترقت معظم أشجار الأرض. ومن جهة أخرى لو كانت كمية النيتروجين في الهواء أكبر من النسبة الحالية، لكانت النار أكثر ندرة، ولربما وجدت الكائنات الحية صعوبة بالتنفس.

تبدأ دورة النيتروجين في الطبيعة بتثبيت النيتروجين الجوي إلى التربة أو المياه السطحية (أو الجوفية) بعد غسل التربة بمياه الأمطار والري ثم إلى النباتات فالحيوان والإنسان، وبموت الكائنات الحية تتحلل مكوناتها متحرراً بذلك الأمونيا NH_3 والنتريت NO_2^- والنترات NO_3^- فتعود بذلك إلى التربة لتستهلك من جديد أو ترجع بفعل بعض البكتريا التي تعيش في ظروف عديمة التهوية والتي تعمل بشكل معاكس لعملية تثبيت الآزوت الحيوي حيث تطلق الآزوت الى الهواء. كما تساهم الحرائق بتحرير النيتروجين العضوي وإعادته إلى الجو.

وبهذا تكون دورة النيتروجين في الطبيعة مغلقة ومتوازنة، أي أنّ تركيز النيتروجين في الجو يبقى ثابتاً. غير أن الاستخدام المفرط للوقود الأحفوري وما ينتج عنه من إصدارات لأكاسيد النيتروجين في الغلاف الجوي، واستخدام المخصبات النيتروجينية في الزراعة الحالية (يقدر ما يضاف سنوياً من النيتروجين إلى الأراضي الزراعية في العالم بحدود 50-40 مليون طن) ينجم عنه إخلال في توازن دورة النيتروجين الطبيعية، خاصة أن نسبة منها (17% تقريباً) تتصرف في الماء إلى الجداول والأنهار والبحيرات ملوثةً هذا الماء.

3-3-1 دورة الكربون Carbon Cycle

يوضح الشكل (1-1) أهم معالم دورة الكربون في الطبيعة. حيث يوجد الكربون بنسب قليلة، لكنها ذات تأثير ملحوظ وفعال عندما يكون بشكل CO_2 الجوي. ينحل بعض الكربون في المياه السطحية أو الجوفية بشكله الشاردي الأكثر انتشاراً HCO_3^- أو بشكله الجزيئي $CO_{2(aq)}$. توجد أيضاً كميات كبيرة من الكربون بشكل ملحي في الفلزات الصخرية. يُثبت التركيب الضوئي النباتي، من جهة أخرى، الكربون اللاعضوي ويحوله إلى شكله العضوي والممثل بالصيغة المختصرة $\{CH_2O\}$، والتي تبنى منها الأشكال الجزيئات الحية. وبالمقابل توجد كميات كبيرة اخرى من الكربون على شكل بترول، أو غاز طبيعي، أو قطران، أو زيت حجري، أو بشكل فحم حجري.



الشكل (1-1): دورة الكربون في الطبيعة.

الجانب الأهم من دورة الكربون هو تحويل الكربون، الذي تقوم به النباتات بوجود الطاقة الشمسية، الى الشكل الحيوي الذي يتحول عبر طبقات القشرة الأرضية ليصار إلى استخدامه بوصفه وقوداً أحفورياً. يتعرض الكربون الحيوي $\{CH_2O\}$ أثناء دورته بوجود الأوكسجين الجوي إما لتفاعلات التنفس الحيوية أو لتفاعلات الاحتراق وفق ما يلي:

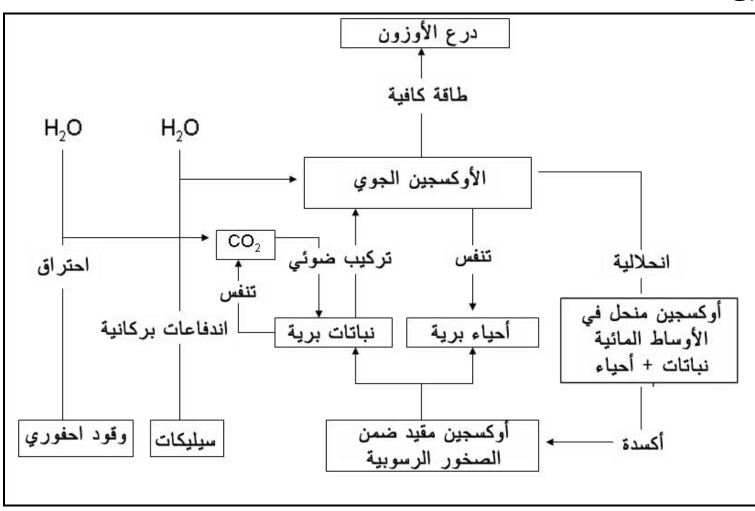
$$\{CH_2O\} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (1\text{-}1)$$

هكذا نجد أن الدورة الطبيعية لغاز CO_2، تبدو على صورة نظام مغلق، تتضمن التبادل المستمر بين الجو (خاصة الطبقات السفلى من الغلاف الجوي Troposphere) والغلاف الحيوي، حيث تشكل عملية التركيب الضوئي أساس هذه الدورة من خلال تثبيت غاز CO_2 وتحويله إلى مركبات عضوية مختزنة، تستخدمها كائنات أخرى مستهلكة التي بتنفسها أو موتها وتحللها ينطلق غاز CO_2 الذي اختزن ضمنها بصورة مركبات عضوية.

يعد الاستهلاك اليومي للوقود الأحفوري أو الفحوم الهيدروجينية من أهم العمليات المؤثرة في دورة غاز ثاني أوكسيد الكربون الطبيعية، من أهم مولدات هذا الغاز وهي المحددة لنسبة CO_2 الجوي. كما تعد دورة غاز CO_2 من أكثر الدورات الغازية التي تعرضت لتدخل الإنسان، حيث تطلق عمليات الاحتراق في المصانع والمعامل والآليات المختلفة في الجو، كميات كبيرة من غاز CO_2، تقدر سنوياً بحوالي خمسة آلاف مليون طن، مما أثر بشكل كبير على توازن هذا الغاز الطبيعي، ونظراً لأهميته فإنه سيدرس لاحقاً في قسم خاص من هذا المنهاج يلخص تحولات وتأثير وعواقب تغير معدل إصدارات CO_2 الجوي.

1-3-4 دورة الأوكسجين Oxygen Cycle

يوجد الأوكسجين الأرضي بعدة أشكال: من مثل الأوزون الطبقات العليا، والأوكسجين الجوي، والاوكسجين المنحل بالأوساط المائية، والأوكسجين الشاردي في الطبقات العليا من الغلاف الجوي بالإضافة إلى الأوكسجين المشكل للعديد من المركبات العضوية واللاعضوية الموجودة في القشرة الأرضية. تتضافر جميع أشكال الأوكسجين الموجودة في الكرة الأرضية لتشكل نسبة ثابتة، وهي الآن تقريباً أكثر بقليل من خمس هواء، أما سابقاً فيعتبر معظم الجيولوجيون الذين يعملون على عينات من الصخور الأقدم (منذ 3.5 بليون سنة) أن الغلاف الجوي كان في فترة من الفترات فقيراً بالأوكسجين.



الشكل (1-2): دورة الأوكسجين في الطبيعة.

ترتبط دورة الأوكسجين ارتباطاً كبيراً بدورات العناصر الأساسية الاخرى، خصوصاً دورة الكربون. إذ يعد الأوكسجين عنصر الحياة في الغلاف الجوي، الذي تسيطر عليه عمليات الاستقلاب النباتي والحيواني لتبقي بذلك كميته الكلية في الغلاف الجوي ثابتة نسبياً. تستهلك الأحياء كلها تقريباً الأوكسجين للقيام بالتنفس الهوائي، أو الأكسدة الأنزيمية للغذاء العضوي. ويستهلك أيضاً الأوكسجين أثناء عمليات الاحتراق والتفكك الهوائي لمعظم المركبات الهيدروكربونية كما يوضح التفاعل (1-1)، من جهة اخرى، تقوم النباتات في النهار بعملية التركيب الضوئي والتي ينتج عنها تشكّل الكربوهيدرات (السكاكر) وانطلاق الأوكسجين إلى الجو، وفق التفاعل التالي:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} \{CH_2O\} + O_{2\ (g)} \qquad (2\text{-}1)$$

بالإضافة الى أن قسماً من الأوكسجين يكون متبادلاً بشكل مستمر، بين الغلاف الجوي والأوساط المائية، لتؤمن بذلك الأوكسجين اللازم لعمليات استقلاب الأحياء المائية. يوضح الشكل (1-2) المخطط المبسط لدورة الأوكسجين في الطبيعة.

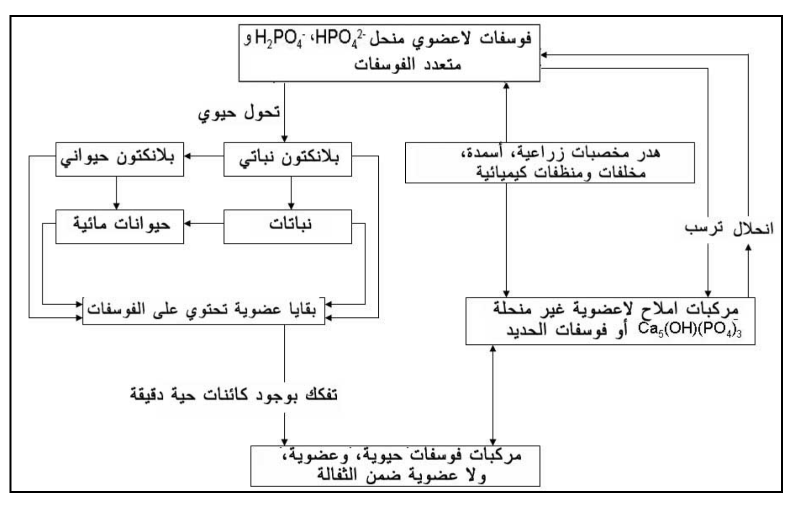
5-3-1 دورة الفوسفور Phosphorus Cycle:

يعد الفوسفور من المواد المغذية الضرورية، وقد يكون محددة لوجود بعض الكائنات خاصةً الأشنيات. بالإضافة إلى كونه أساسياً لنمو العظام والأسنان والمحافظة عليها.

عموماً، لا يوجد على شاكلة مركبات غازية ثابتة، إذ تتوزع دورة الفوسفور بين الأوساط المائية والتربة (Endogenic). يوجد في المركبات الباطنية بشكل أملاح لاعضوية غير منحلة، وتعد أملاحه مع الكالسيوم الاحتياطي الأكبر للفوسفات في البيئة.

تبدأ دورة الفوسفور في التربة بامتصاص النباتات لأملاح الفوسفور غير العضوية من التربة، أو الأسمدة الفوسفاتية، محولة إياها إلى فوسفات عضوي، وتحصل الحيوانات عن طريق أكل النباتات على حاجتها من الفوسفور العضوي. ثم يعود الفوسفور الممتص من التربة إليها ثانية بموت الأحياء ومن بقاياها العضوية، ويكون معظم فوسفات التربة إما مثبتاً أو ملتصقاً على جزيئات التربة، غير أنه تتم خسارة بعضاً منه خلال عملية الغسل المائي منتقلاً إلى المجاري المائية.

في الأوساط المائية، الشكل (1-3)، تقوم الطحالب الطافية أو البلانكتون النباتي phytoplankton التي تعيش في المياه العذبة، بالامتصاص السريع للفوسفات غير العضوية المنحلة، محولةً إياها إلى فوسفات عضوية، مقدمةً بذلك الغذاء للبلانكتون الحيواني Zooplankton الذي يستهلك بدوره من قبل الحيوانات الأخرى، ومن بعد موت الأحياء تترسب بقاياها العضوية في قيعان المياه لتتحلل بفعل الكائنات الحية الدقيقة، فينطلق الفوسفور إلى الماء أو يترسب في القيعان وفقاً لقيم pH الوسط ليعيد الدورة من جديد.



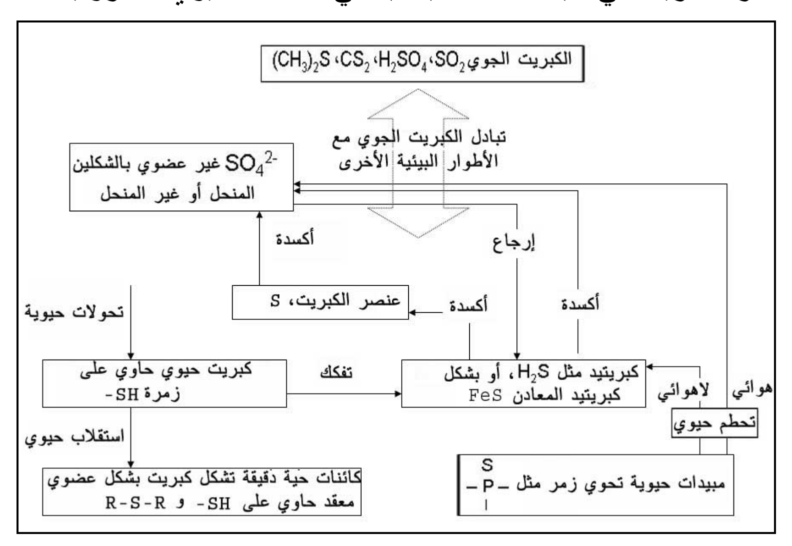
الشكل (1-3) دورة الفوسفور في الماء

تأثرت الدورة الطبيعية للفوسفات بشكل ملحوظ بالملوثات، فالاستخدام المتزايد للمخصبات الزراعية والأسمدة ومخلفات الجسم والمنظفات الكيميائية والمبيدات الحشرية، تطرح كميات كبيرة من الفوسفور في البيئة، ستنتهي في المياه العذبة لتلوثها. وتكون نتيجة الإفراط في كمية الفوسفور في المياه، زيادة الطحالب الطافية التي تستهلك المزيد من O_2 المذاب في الماء عند موتها وتحللها، مما يترتب عليه في النهاية نقص في O_2 المنحل في الماء، مهدداً بذلك الكائنات الحية الهوائية، ويسبب خللاً في السلاسل الغذائية الطبيعية. ففي المملكة المتحدة مثلاً، قدّرت كمية الفوسفور التي تدخل سنوياً مجارير المياه بحوالي 200 ألف طن، يتسرب منها حوالي 66% إلى مياه الأنهار.

6-3-1 دورة الكبريت Sulfur Cycle:

تعد دورة الكبريت الطبيعية، الممثلة بالشكل المبسط (1-4)، دورة معقدة نسبياً إذ يدخل الكبريت بعدة أشكال، بوصفه جزيئاتٍ غازيةً، أو أملاحاً قليلة الانحلال، أو شوارد منحلة في الأوساط المائية أو في التربة. ترتبط دورة الكبريت مع دورة الأوكسجين بشكل وثيق، حيث تؤدي تحولات مركبات الكبريت بجو يتوفر فيه الأكسجين الى تشكل الكبريت بأشكاله المتأكسدة مثل غاز ثاني أوكسيد الكبريت، SO_2، الملوث للجو وشاردة الكبريتات المنحلة SO_4^{2-} بالإضافة إلى حمض الكبريت، H_2SO_4 الذي يعد من أهم مكونات الأمطار الحامضية. أما تحولات الكبريت في جو فقير بالأوكسجين فيعطي مركبات

الكبريت بأشكالها المرجعة مثل غاز كبريت الهيدروجين، H_2S، وكبريتيد المعادن، مثل MS. يدخل عنصر الكبريت في بنية المادة الحية ليعطي الشكل الحيوي كالبروتينات.



الشكل (1-4) تخطيط مبسط لدورة الكبريت في الطبيعة

تأخذ تبادلات الكبريت مكانها في الأنظمة البيئية الطبيعية بفعل النشاط الذي تمارسه أنواع من البكتيريا تعرف ببكتيريا الكبريت. تستخدم الأحياء الكبريت ومركباته بصورة دائمة لتركيب الحموض الأمينية والبروتينات، وبموت هذه الأحياء وتحللها تتحرر مركبات الكبريت مرة أخرى بفعل بكتيريا الكبريت التي تحول الكبريتيد (سولفيد) إلى كبريتات (سولفات) لتستعمل في إنتاج المزيد من البروتين، ويتم هذا التحويل في ظروف التهوية أو تجديد الأوكسجين. أما في الظروف غير الهوائية وبانعدام الأوكسجين المنحل، فإن فعل التحلل البكتيري للبقايا العضوية يؤدي إلى إنتاج كبريتيد الهيدروجين H_2S السام وترسبات من كبريتيد الحديد الأسود. من الممكن أن تستخدم البكتيريا الكبريتية، كل من كبريت الهيدروجين H_2S وغاز ثاني أوكسيد الكربون بوجود الضوء لإعطاء مركبات عضوية بسيطة.

$$2H_2S + CO_2 \xrightarrow{hv} \{XH_2O\} + H_2O + S \qquad \textbf{(3-1)}$$

إن أكثر عناصر الكبريت التي تشكل مصدر قلق كبير للمهتمين بالبيئة والملوثة للغلاف الجوي، هو غاز ثاني أوكسيد الكبريت (SO_2) الذي يتشكل من احتراق الوقود الأحفوري الحاوي على الكبريت، والذي يتأكسد بدوره ليشكل حمض الكبريت (H_2SO_4) العنصر الأساسي من العناصر المشكلة للأمطار الحامضية الضارة للبيئة.

الفصل الثاني

الغلاف الجوي؛ كيمياء وتلوث

The Atmosphere; Chemistry and Pollution

1-2 الغلاف الجوي

هو الغلاف الغازي الذي يحيط بالكرة الأرضية إحاطةً تامةً، حيث يحضن الأرض ويحميها من العوامل الخارجية، ممتداً بعيداً عن سطحها بضعة مئات أو آلاف الكيلومترات، لينتهي بما يعرف بالفراغ الكوني، حيث تكاد تنعدم هناك كثافة الهواء (تكون بشكل عام، كثافة الهواء متمركزة في المجال ما بين سطح الأرض حتى ارتفاع 10 كم ومتخلخلةً عند الارتفاعات الأعلى).

كما رأينا في الدورات السابقة فإن الغلاف الجوي يلعب الدور الأساسي في عملية تبادل العناصر الأساسية على أرجاء الكرة الأرضية. يعد الغلاف الجوي مصدراً لجميع الغازات، كغاز CO_2 اللازم لعملية التركيب الضوئي، وغاز O_2 اللازم لعملية التنفس، وغاز النيتروجين التي تثبته البكتيريا المثبتة للنيتروجين، والأمونيا التي تحولها بعض الكائنات إلى عناصر أساسية للحياة. يكون بشكل عام، الهواء النقي، عديم اللون والرائحة أما إذا استطعنا أن نميز لوناً له، أو كانت له رائحة مميزة، فما هذا إلا دليل على دخول غازات وأجسام غريبة قد تؤذي الكائنات الموجودة فيه، وتؤدي إلى تغيير ميزاته وصفاته وبالتالي تلوثه.

نذكر من أهم مكونات الغلاف الجوي الطبيعية النيتروجين، الأوكسجين، الأرغون، ثاني أوكسيد الكربون، وبخار الماء. حيث تشغل معاً أكبر نسبة من حجم وكتلة الهواء والتي تعادل 99.997% من حجم الهواء. أما المركبات الأخرى، فيدخل في تركيب الغلاف الجوي العديد من الأجسام الصلبة والسائلة والغازية، والتي تشكل نسبة ضئيلة من تركيبة الهواء، يختلف توزعها وتأثيرها وفقاً للبعد الشاقولي عن سطح الأرض. لتفهم كيمياء الغلاف الجوي وآلية تلوثه، لا بد من نبذة تاريخية عن تشكله ودراسة تركيبه وتوزعه، وفقاً للابتعاد الشاقولي عن سطح الأرض.

2-2 العمليات الكيميائية والكيميائية الحيوية أثناء تطور الغلاف الجوي

إن الغلاف الجوي للكرة الأرضية كان مختلفاً بشكل كبير عما هو عليه الآن، والتغيرات الحاصلة عبر العصور الجيولوجية ما هي إلا نتيجة للفعالية الحيوية المترافقة ببعض التفاعلات الكيميائية.

يرجع تاريخ الخلايا الحية الأولية إلى حوالي 3.5 بليون سنة ماضية، حيث كان الغلاف الجوي خالٍ من الأوكسجين، ويتألف من مجموعة من الغازات مثل، ثاني أوكسيد الكربون، بخار الماء، وربما الميتان، والأمونيا، والهيدروجين. بالتعرض بشكل كثيف للأشعة فوق البنفسجية المحطمة للروابط بالإضافة للبروق والإشعاعات النووية التي قدمت الطاقة الكافية للتفاعلات الكيميائية، نتجت جزيئات معقدة كالحموض الأمينية والسكاكر. حيث بدأ تطور هذه الجزيئات المعقدة في البحار الغنية بمزائج من المواد الكيميائية لتعطي الخلية الحية البدائية، والتي كانت تستمد طاقتها من تخمرات المواد العضوية المتشكلة نتيجة التفاعلات الكيميائية والتفاعلات الكيميائية الضوئية. ومع تطور بنية الخلايا البدائية أصبح من الممكن إنتاج المواد العضوية $\{CH_2O\}$ بالتركيب الضوئي:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} \{CH_2O\} + O_{2(g)} \qquad (1\text{-}2)$$

بإنتاج الأوكسجين عبر التركيب الضوئي، وضع حجر الأساس البدائي للتبادلات الكيميائية الحيوية والذي نتج عنه تقريباً الأوكسجين الجوي الكلي.

من الممكن أن يكون الأوكسجين الناتج عن عملية التركيب الضوئي شديد الفعالية مما قد يسهم في تخريب الخلايا الحية البدائية، وقد يتفاعل مع المعادن كالحديد الثنائي مثلاً بوجود الماء متحولاً إلى أكاسيد معدنية كأوكسيد الحديد. والذي يدل وجوده على إصدارات الخلايا البدائية للأوكسجين الحر:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,H^+ \qquad (2\text{-}2)$$

تطور لاحقاً النظام الأنزيمي عند بعض المتعضيات، ممّا مكّنها من القيام بدور الوسيط لتفاعل الأوكسجين الفعال مع المواد العضوية القابلة للأكسدة في البحار. ثم تطور هذا الدور عند المتعضيات كوسيلة لإنتاج الطاقة عن طريق التنفس، وعندها تراكم الأوكسجين في الغلاف الجوي، وبدأت تتشكل طبقة الأوزون الماصة للطاقة

الضوئية وخاصةً طاقة الأشعة فوق البنفسجية الكافية لتحطيم الروابط. فحمت بذلك الخلايا الحية من التخرب، لتصبح البيئة الأرضية أكثر ملائمةً للحياة، وأصبح من الممكن للحياة أن تنتقل من الأوساط البحرية إلى اليابسة.

3-2 التوزع الشاقولي للغلاف الجوي

تقدر كتلة الغلاف الجوي الإجمالية بحوالي $10^{18} \times 5.14$ كغ، وتشكل واحد من مليون من وزن الكرة الأرضية. يتواجد حوالي 50% من هذه الكتلة ضمن الكيلومترات الستة الأولى القريبة من سطح الأرض، وحوالي 99.9% منها تتمركز ضمن ٥٠ كم الأولى. يشكل غاز النيتروجين وغاز الأوكسجين النسب الأعظم، 78.08%، و20.95%، من التركيب الحجمي للهواء الجاف على الترتيب. وتشكل الغازات الثانوية النسب التالية: غاز الأرغون 0.934 %، غاز ثاني أوكسيد الكربون 0.035 %، غاز النيون 1.8×10^{-3}%، غاز الهيليوم 5.24×10^{-4} %، غاز الكريبتون 1.14×10^{-4}%، غاز الكزنيون 8.7×10^{-6} %، بالإضافة إلى وجود بعض الغازات الاخرى، الموضحة في الجدول (2-1)، والتي تعد نسبها الحجمية كآثار مقارنةً بالغازات الأولية والثانوية الموجودة في الغلاف الجوي. بالإضافة إلى المركبات السابقة، يمكن أن يحتوي هواء الغلاف الجوي على نسب متفاوتة تتراوح بين 0.1-5.0 % من الماء بشكله البخاري. ويكون الهواء متجانساً تقريباً، نتيجةً لامتزاج الناتج عن الحركة الكتلية للهواء، عدا أن نسبة الماء هي الوحيدة التي تختلف من منطقة إلى اخرى وفقاً للاقتراب أو الابتعاد عن المسطحات المائية.

تم في القرن الماضي العديد من الدراسات التي تتضمن السبر الجوي ودراسات عن توزع طبقات الجو. حيث دلت هذه الدراسات، على تغير التوزع الحراري في الاتجاه الشاقولي للغلاف الجوي، باعتبار أنه يتألف من العديد من العناصر والمركبات المختلفة في طبيعتها ونسبها وحركيتها وفقاً للكثافة ودرجة الحرارة والارتفاع، محددةَ بذلك طبقات مختلفة للغلاف الجوي وفقاً للتوزع الشاقولي للحرارة والضغط والكثافة.

تقسم طبقات الغلاف الجوي وفقاً للابتعاد الشاقولي ووفقاً لاختلاف المكونات الى: الطبقة السفلى من الغلاف الجوي، Troposphere، والطبقة العليا من الغلاف

الجوي، Stratosphere، تليها الطبقة الشاردية Mesosphere، ومن ثم الطبقة الحرارية Thermosphere.

الجدول (2-1): الغازات الموجودة بتراكيز قليلة في الغلاف الجوي القريب من سطح الكرة الأرضية

الغاز	النسبة الحجمية	المصادر الأساسية	طرق إزالته من الغلاف الجوي
CH_4	1.6×10^{-4}	التفاعلات الحيوية	التفاعلات الكيميائية الضوئية
CO	$\sim 1.2 \times 10^{-5}$	التفاعلات الكيميائية الضوئية أو الصناعة	التفاعلات الكيميائية الضوئية
N_2O	3×10^{-5}	التفاعلات الحيوية	التفاعلات الكيميائية الضوئية
NO_x	$10^{-10} - 10^{-6}$	التفاعلات الكيميائية الضوئية، البرق أو الصناعة	التفاعلات الكيميائية الضوئية
HNO_3	$10^{-9} - 10^{-7}$	التفاعلات الكيميائية الضوئية	الغسل بواسطة الهطولات
NH_3	$10^{-8} - 10^{-7}$	التفاعلات الحيوية	التفاعلات الكيميائية الضوئية أو الهطولات
H_2	5×10^{-5}	التفاعلات الحيوية أو الكيميائية الضوئية	التفاعلات الكيميائية الضوئية
H_2O_2	$10^{-8} - 10^{-6}$	التفاعلات الكيميائية الضوئية	الغسل بواسطة الهطولات
$HO^{\cdot}$	$10^{-13} - 10^{-10}$	التفاعلات الكيميائية الضوئية	التفاعلات الكيميائية الضوئية
$HO_2^{\cdot}$	$10^{-11} - 10^{-9}$	التفاعلات الكيميائية الضوئية	التفاعلات الكيميائية الضوئية
H_2CO	$10^{-8} - 10^{-7}$	التفاعلات الكيميائية الضوئية	التفاعلات الكيميائية الضوئية
CS_2	$10^{-9} - 10^{-8}$	الصناعة، أو التفاعلات الحيوية	التفاعلات الكيميائية الضوئية
OCS	10^{-8}	الصناعة، التفاعلات الحيوية أو الكيميائية الضوئية	التفاعلات الكيميائية الضوئية
SO_2	$\sim 2 \times 10^{-8}$	الصناعة، أو التفاعلات الكيميائية الضوئية أو البراكين	التفاعلات الكيميائية الضوئية
I_2	0 – أثار	–	–
CCl_2F_2	2.8×10^{-5}	الصناعة	التفاعلات الكيميائية الضوئية
H_3CCCl_3	$\sim 1 \times 10^{-8}$	الصناعة	التفاعلات الكيميائية الضوئية

1- الطبقة السفلى من الغلاف الجوي Troposphere وهي الطبقة القريبة من القشرة الأرضية، وتمتد من مستوى سطح البحر لغاية 10-16 كم. حيث تختلف سماكة هذه الطبقة وفقاً للتضاريس وللمناخ والزمن. تتميز باحتوائها على النسبة الاكبر من مكونات الغلاف الجوي والمتجانسة في الحالة الطبيعية (عدا كون نسبة الماء تختلف

وفقاً للابتعاد عن المسطحات المائية). وتتميز هذه الطبقة أيضاً بتناقص درجة الحرارة بالابتعاد عن سطح الأرض المشع للحرارة. حيث تصل درجة الحرارة عند الحدود العليا للطبقة السفلى من الغلاف الجوي إلى 56ºC-، فتلعب بذلك دور الحاجز الذي يسمح بتكاثف بخار الماء وبالتالي عدم وصوله إلى الارتفاعات التي تكون فيها طاقة الأشعة فوق البنفسجية كافية لتفكيكه. تساعد عملية التكاثف هذه، على حفظ كمية الماء ثابتة في الكرة الأرضية، وعدم خروج الهيدروجين (الأقل كثافة)، الناتج عن تفكك الماء، إلى طبقات الغلاف الجوي الخارجية.

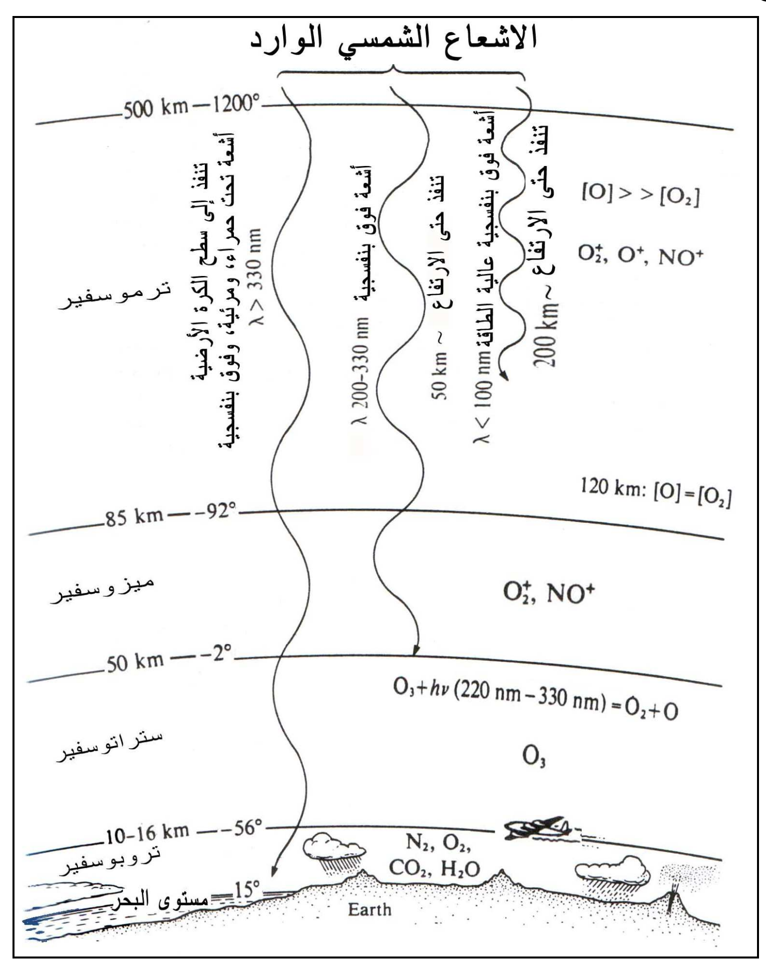
2- الطبقة العليا من الغلاف الجوي Stratosphere: وهي الطبقة التي تلي طبقة التروبوسفير مباشرةً. تختلف سماكتها من منطقة إلى أخرى، ويتراوح ارتفاعها بـــين 50 – 13 كم. تتميز هذه الطبقة بارتفاع درجة حرارتها بالابتعاد عن سطح الأرض، لتصل إلى قيمة عظمة (2ºC-) بسبب وجود الاوزون، O_3، الماص للطاقة كعنصر أساسي من عناصرها، فقد يصل تركيزه في أواسط هذه المنطقة إلى حوالي ١٠ جزء حجمي من مليون.

3- الطبقة الشاردية Mesosphere وهي الطبقة التي يتراوح ارتفاعها بيـــن (50-85 Km) وتتكون بشكل أساسي من الشوارد، ويطلق عليها أحياناً الطبقة الشاردية Ionosphere. أهم الشوارد الموجودة في هذه الطبقة هي NO^+ و O_2^+.

4- الطبقة الحرارية Thermosphere يـــتراوح ارتفـــاعهــــا ضـــمن المـــجال (500 –85 كم). يتساوى تركيز غازي الأوكسجين والأوكسجين الحر $[O_2] = [O^{\cdot}]$ في الطبقات السفلى منها، أما في الطبقات العليا فيصبح تركيز الأوكسجين الحر أكبر بكثير من تركيز غاز الأوكسجين $[O_2] << [O^{\cdot}]$، إضافة إلى وجود كل من الشوارد التالية O^+، O_2^+، وNO^+. يمكن أن يتم خسارة بعض الغازات النادرة الموجودة في هذه الطبقة بشكل نهائي إلى الفضاء الخارجي.

يوضح الشكل (2-1) التوزع الشاقولي لطبقات الغلاف الجوي الأساسية، ممثلاً نوعية العناصر المتوزعة ضمن هذه الطبقات، وتأثيرها على عبور أو تغلغل

الإشعاعات الكونية تبعاً لأطوالها الموجية. حيث يبين هذا الشكل أن الأشعة التي تصل إلى سطح القشرة الأرضية تكون ذات أطوال موجية أعلى من 330 nm.



الشكل (2-1): مخطط يوضح الطبقات الجوية الأساسية

2-4 العلاقة بين الارتفاع عن سطح الأرض، الكثافة، الضغط ودرجة الحرارة

تتغير صفات الغلاف الجوي بشكل كبير مع تغير كل من الارتفاع والفصل والموقع (بالنسبة لخط الاستواء Latitude) والنشاط أو الفعالية الشمسية. فعند الارتفاعات العالية حيث الضغوط المنخفضة تستمر فعالية العناصر (مثل الأوكسجين الذري $O^{\cdot}$) لفترات طويلة والمسافة التي تقطعها هذه العناصر الفعالة قبل أن تتصادم مع العناصر الاخرى (متوسط المسافة الحرة Mean Free Path) تكون نسبياً مسافة

طويلة. مثلاً، العناصر التي يكون متوسط المسافة الحرة لها حوالي 1×10^{-6}cm عند مستوى البحر يكون متوسط المسافة الحرة لها عند ارتفاع 500كم حوالي 1×10^{6}cm.

تتناقص كثافة الغلاف الجوي بشكل كبير كلما ارتفعنا عن سطح الأرض، حيث تتواجد حوالي 99% من الكتلة الكلية للغلاف الجوي ضمن الكيلومترات 30 الأولى من سطح الكرة الأرضية. أما الضغط فيتناقص وفقاً لعلاقة أسيّة مع ازدياد الارتفاع، حيث يعطى الضغط عند ارتفاع معين ودرجة الحرارة المطلقة وفق العلاقة التالية:

$$P_h = P_o\, e^{-Mgh/RT} \qquad (3\text{-}2)$$

حيث: P_o الضغط على سطح البحر، M متوسط الكتلة المولية للهواء 28.97 g/mol (في الطبقة التروبوسفيرية)، g تسارع الجاذبية الأرضية $981\ cm/sec^2$ (عند سطح البحر)، h الارتفاع عن سطح البحر (cm)، R ثابت الغازات العام، وT درجة الحرارة المطلقة.

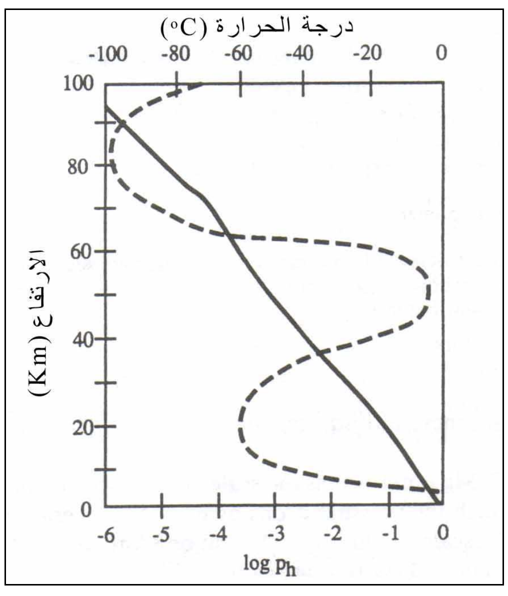
يعبر المعامل التالي (RT / mg) عن الارتفاع اللازم لنقصان الضغط بمقدار e^{-1} ويسمى درجة الارتفاع Scale height. فمثلاً عند سطح البحر ودرجة الحرارة 289^o K تكون درجة الارتفاع 8 كم، حيث يصبح الضغط أقل بحوالي 39% من الضغط النظامي على سطح البحر.

بمعرفة أن الضغط الجوي عند سطح البحر يساوي 1 ضغط جوي، تأخذ العلاقة السابقة الشكل اللوغاريتم (العشري) التالي:

$$\boxed{-\log P_h = \frac{Mgh\times10^{-5}}{2.303RT}} \qquad (4\text{-}2)$$

برسم كل من الضغط والحرارة بدلالة الارتفاع كما في الشكل (2-2)، حيث يلاحظ أن تغيرات الضغط مع الارتفاع غير خطية. ويلاحظ أيضاً أن الحرارة في طبقة التروبوسفير (10-16 Km) تتناقص مع ازدياد الارتفاع بسبب الابتعاد عن سطح الأرض المشع للحرارة. تلعب هذه الحرارة المنخفضة دور حاجز يسمح بتكاثف الماء المتبخر من سطح الكرة الأرضية وتحوله إلى غيوم التي لولا تشكلها لفقدت الأرض

الكثير من الهيدروجين نتيجة التفكك الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية للماء المتصاعد إلى الطبقات الأعلى.



الشكل (2-2): تغيرات كل من الضغط (الخط الغامق) والحرارة (الخط المنقط) مع تغير الارتفاع.

أما في طبقة الستراتوسفير (حتى 50Km)، فيلاحظ أن الحرارة تعـــاود الارتفـــاع من (65^o-) في الطبقات السفلى حتى تصل إلى قيمة عظمى تقارب (2^o-). يعود سبب هذه الظاهرة إلى وجود الأوزون الذي يصل تركيزه إلى 10ppm حجماً في منتصف مجال هذه الطبقة والذي يمتص الأشعة فوق البنفسجية مما يؤدي إلى اختزانات حرارية ضمن الستراتوسفير.

في طبقة الميزوسفير (حتى 85Km) نجد أن الحرارة تتناقص من ^{o}2- في الطبقات السفلى حتى ^{o}92- في الطبقات العليا وذلك لقلة تركيز المواد التي تمتص الأشعة المسؤولة عن اختزان الحرارة.

أما في الطبقات بعد الميزوسفير والتي تسمى Exosphere فإن الحرارة فيها تستمر في الارتفاع مع الاقتراب من الشمس حتى تصل درجة حرارة الغازات النادرة الموجودة في الطبقات العليا من الترموسفير إلى حوالي 1200^oC وذلك بامتصاصها الأمواج ذات الطاقة العليا والتي تبلغ أطوالها حوالي 200nm.

5-2 الانتقال الطاقـــي في الغلاف الجـــــوي وتأثيـــر الدفيئـــة الجويـــة

تتراوح التغيرات الجوية الاعظمية، بشكل عام، بين المناطق القطبية (الثلجية) وبين المناطق ذات درجات الحرارة الاستوائية. وقد وجد تاريخياً أنه قد تحدث الكوارث الطبيعية الناتجة عن التغيرات المناخية بسبب التفاوت الطفيف لدرجات الحرارة عن معدلها السنوي العام. تسعى عدة عوامل متداخلة للحفاظ على درجة حرارة سطح الأرض، داعمة بذلك بقاء الكائنات الحية، ويتم ذلك وفق آلية معقدة، وغير مفهومة بشكل كامل حتى وقتنا الحاضر. وسنشرح فيما يلي بعض النقاط الأساسية لهذه الآلية.

يصل وسطياً إلى الغلاف الجوي الخارجي مقدار 1.34×10^3 watts/m^2 (ما يعادل 19.2 Kcal/m^2) من أشعة الشمس في الحالة العمودية على سطح الأرض، وهو ما يعرف بثابت الطاقة الشمسية Solar constant ولو وصلت كل هذه الطاقة إلى سطح الأرض لتلاشت منذ زمن بعيد.

يصل إلى سطح الأرض جزء من إشعاع الطاقة الشمسية الداخل الى المجال الجوي إما، بشكل مباشر أو بعد أن يتعرض لعملية تبعثر بواسطة جزيئات الغلاف الجوي أو الغازات. بذلك، ونتيجة لفلترة الأطوال الموجية القصيرة، تصل الى الأرض الإشعاعات ذات الأطوال الموجية الموافقة للأشعة تحت الحمراء والمرئية وحتى بعض الأطوال الموجية فوق البنفسجة (UV-A). أما الجزء المتبقي، ما يعادل ثلث الأشعة الشمسية التي تصل إلى الأرض، فينعكس بشكل مباشر أو بعد امتصاصه من قبل جزيئات الغلاف الجوي ليتم إشعاعه لاحقاً بشكل اشعة تحت حمراء إلى الفضاء الخارجي. ولإبقاء التوازن الحراري للأرض فإن معظم الطاقة الشمسية التي تصل إلى سطح الأرض أو التي تمتص من جزيئات الغلاف الجوي تعود إلى الفضاء بشكل إصدارات ذات أطوال موجية طويلة نسبياً (أشعة تحت الحمراء وأشعة حرارية). فإذا لم يتم الإصدار الأرضي المعاكس ترتفع درجة حرارة الأرض، التي تعتمد على كيفية تحقيق التوازن بين الطاقة الواردة والصادرة.

يتم بشكل عام الانتقال الطاقي عبر ثلاث طرائق رئيسة هي، التماس (Conduction)، وذلك بتفاعل أو تصادم الجسيمات المتجاورة دون انتقال كتلي،

الطريقة الثانية الحمل الحراري (Convection)، وتتضمن انتقال كامل الكتلة الهوائية الدافئة أو الباردة، ويتم الانتقال الطاقي بواسطتها بتشكل بخار الماء وثم الإشعاع الى الفضاء الخارجي عند تكاثف هذه الأبخرة. وبذلك فإن نسبة كبيرة من الحرارة الواصلة الى سطح الأرض يتم انتقالها عن طريق التماس والحمل قبل أن يتم خسارتها ثانيةً الى الفضاء الخارجي بالإشعاع الطاقي (Radiation)، وهي الطريقة الثالثة للانتقال الطاقي، تتم في الغلاف الجوي عبر إشعاعات كهرطيسية ذات أطوال موجية تنتمي الى مجال الأشعة تحت الحمراء، (2-40μm)، وهي أكبر بكثير من الأطوال الموجية التي تجلب الطاقة الى الأرض (0.2-3μm). بذلك فإن طريقة الإشعاع هي الطريقة التي يتم بها خسارة الطاقة من الأرض وبقاء التوازن الحراري.

من جهة أخرى، يحتوي الغلاف الجوي على نسب ثابتة تقريباً من الغازات، والتي تلعب دوراً هاماً بالمحافظة على درجة حرارة الأرض. فنسبة النيتروجين 78%، والأوكسجين 21%، وغازات أخرى (تم التنويه عنها في ما سبق) تشكل 1% فقط من الغلاف الجوي، والتي رغم ضآلتها تضم ما هو معروف بغازات الاحتباس الحراري أو غازات الدفيئة الجوية والتي تلعب دوراً هاماً باستقرار درجة حرارة الأرض، لأنها تحجز بعضاً من الأشعة الواردة الى الغلاف الجوي فترتفع درجة حرارته. وهكذا يعمل هذا التوازن الطاقي للأشعة الواردة والمنعكسة على بقاء متوسط درجة حرارة سطح الأرض عند الدرجة 15°C. تدعى ظاهرة التوازن الحراري هذه بظاهرة الدفيئة الجوية (أو ظاهرة البيوت البلاستيكية). حيث يتم بهذه الظاهرة امتصاص بعض الطاقة المنعكسة عن سطح الأرض الى الفضاء الخارجي من قبل جزيئات بخار الماء والى حد ما غاز ثاني أوكسيد الكربون وبعض عناصر الغلاف الجوي الأخرى، ومن ثم إعادة هذه الطاقة ثانيةً الى سطح الأرض. في هذه الظاهرة، تعمل عناصر الدفيئة الجوية عمل الزجاج أو البلاستيك في البيوت الزراعية، حيث تقوم المواد المؤلفة للغلاف الزجاجي بالسماح لأشعة الشمس الساقطة (قصيرة الطول الموجي) بالنفاذ من خلالها، ولكن عندما تسخن أرضية هذه البيوت الزراعية فإن الأشعة الحرارية التي تمتلك أطوال موجية مرتفعة نسبياً (أشعة تحت الحمراء وأشعة حرارية) تظل أسيرة بالداخل ولايمكنها النفاذ عبر الغلاف الزجاجي أو البلاستيكي، بسبب توافق الامتصاص

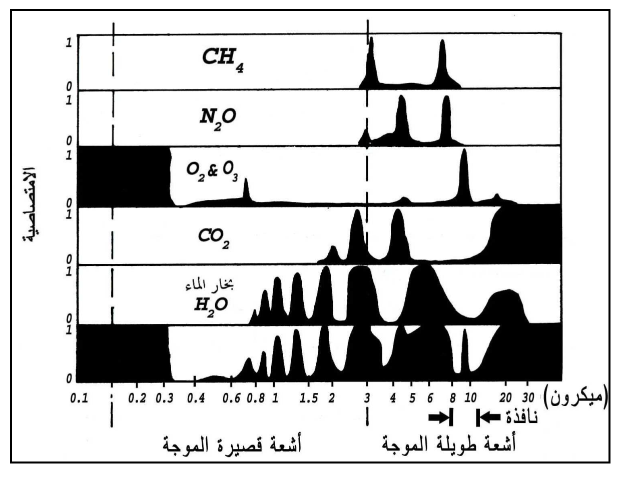
الطيفي لمادة الغلاف الزجاجي مع الاطوال الموجية المرتدة، فيتم بذلك حبس الحرارة داخل البيت الزجاجي.

تقوم عناصر الدفيئة الجوية مقام البيت الزجاجي في الغلاف الجوي، وتتصف بها العديد من الملوثات الكيميائية وبعض عناصر الغلاف الجوي كبخار الماء، بالإضافة إلى العناصر الناتجة بشكل أساسي عن النشاط الصناعي وهي: غاز ثاني أوكسيد الكربون (CO_2)، وغاز الميتان (CH_4)، وأكاسيد النيتروجين (NO_x)، ومركبات الكلوروفلورو كربون (CFCs) بالإضافة الى غاز الأوزون التروبوسفيري.

بصورة عامة، لا تمتص عناصر الدفيئة الجوية جميعها الحزم الإشعاعية نفسها بل تكمل بعضها بعضاً في امتصاصها للحزم الإشعاعية الصادرة عن سطح الأرض (الأشعة تحت الحمراء) والتي يتراوح طول موجاتها في المجال (4–50 µm)، تاركةً نافذة عند الطول الموجي الذي يقع بين (8.5–11 µm)، لتسريب بعض الأشعة دون أن تشارك في الدفيئة.

يوضح الشكل (2-3) الامتصاصات الطاقية لبعض عناصر الدفيئة الجوية الأساسية عند مجالات موجية تضم كل من الأشعة الواردة مابين 0.2-3µm والأشعة الصادرة مابين 2-40µm. يشير هذا الطيف لقمم امتصاص كل عنصر من هذه العناصر بمفرده، بالإضافة لطيف (السفلي) امتصاص جميع هذه العناصر ممتزجةً. من الواضح أن جزيئات الماء الموجودة في الغلاف الجوي تمتص الطاقة الصادرة عن الكرة الأرضية في مجال من الأطوال الموجية مابين 4.5-8µm ومابين 2.5-3.5µm بالإضافة إلى امتصاصية ضعيفة في المجال مابين 11-28µm، ويكون امتصاص غاز ثاني أوكسيد الكربون تقريباً كاملاً لحزم الاشعة في المجالات، مابين 2.5-3µm ومابيـــن 4-5µm وفوق 13.5 µm بالإضافة إلى امتصاص ضعيف (دون 25%) لحزم الأشعة في المجال مابين 1.7-2.5µm. أما غاز الأوزون، فمن الواضح أنه يمتص الحزم الطاقية، امتصاصاً كاملاً، في مجال الأشعة الواردة حتى 0.3µm، مما يفسر دفيئة طبقة الستراتوسفير المحتوية على نسبة عالية من الأوزون. كما يمارس الأوزون ومعه الأوكسجين الجزيئي (O_2) دوراً امتصاصياً فعالاً لحزم الإشعاع عند الطول

الموجي 9.6µm. وتبرز فعالية أوكسيد النتروز في امتصاصية الكبيرة عند حزمتين إشعاعيتين 4.2–5.0µm و7-8 µm وامتصاص منخفض في المجال مابين 2.8–4.2 µm ويكاد أن يكون مجال امتصاص غاز الميتان للأشعة متوافقاً مع مجال أوكسيد النتروز، مع تباين في قمم الامتصاص.



الشكل (2-3): الامتصاص الطاقي لبعض مركبات الدفيئة الجوية

إذا ما استثنينا بخار الماء من عناصر الدفيئة، كون مصادره طبيعية، ومشاركته في دورة الماء متوازنة، بالإضافة الى كونه غير تراكمي في الغلاف الجوي، فإن المساهمة البشرية الفعالة تكون كبيرة في تكوين عناصر الدفيئة الاخرى والتي تتصف بتراكميتها في الغلاف الجوي. حيث تختلف مدة بقاء هذه العناصر في الغلاف الجوي من ساعات قليلة أو أسابيع لغاز الأوزون في التروبوسفير إلى عدة أعوام لكل من غازات الفريون والميتان وأوكسيد النتروز وثاني أوكسيد الكربون (الجدول (2-2)).

بذلك نجد أن ازدياد ظاهرة الدفيئة الجوية تعود الى ازدياد نسب المركبات الكيميائية الماصة للطاقة في الغلاف الجوي، والتي تزايدت مع ظهور الثورة الصناعية حيث سجل في الثمانينات السنوات العشر الأكثر دفءاً. نلاحظ من الجدول أيضاً أن ثاني أوكسيد الكربون هو المساهم الاكبر بين عناصر الدفيئة الجوية (53%) لذلك تركز الاهتمام على إمكانية الحد من إصداره وتراكمه في الجو. مما يجدر ذكره أن نتائج ظاهرة الدفيئة الجوية، بما تسببه من ارتفاع معدل درجات الحرارة أضحت من المشاكل البيئية التي تثير الكثير من الاهتمام، لما ينتج عنها من ظواهر عديدة مثل ذوبان الجبال

الثلجية وبالتالي من ارتفاع منسوب المياه السطحية. لقد أشار التقرير الذي نشرته اللجنة الحكومية للتغير المناخي Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ضمن منشورات المنظمة العالمية للأرصاد الجوية عام (1990) إلى أنه لا مجال للشك بحدوث ظاهرة الانحباس الحراري، كما يؤكد هذا التقرير أن الجهود التي بذلت حتى الآن في معالجة هذه الظاهرة وآثارها غير كافية، وأن هناك دليلاً واضحاً على حدوث ارتفاع قدره 0.6 C° في درجة حرارة الأرض، وارتفاع في مستوى سطح البحر قدره 20 سم خلال القرن العشرين، بالإضافة إلى انخفاض يبلغ حوالي 40% في سماكة الثلوج في المحيط المتجمد الشمالي. ويشير التقرير أيضاً إلى أن المعدل الحالي لانصهار جبال الجليد هو أعلى معدل تم تسجيله قط، كما أن هناك زيادة بنسبة 40% في نشاط العواصف في شمال المحيط الأطلسي خلال الخمسين سنة الماضية، وأما الفيضانات وموجات الجفاف فقد أصبحت أكثر تكراراً. ففي إنكلترا، كان أكثر فصول الشتاء أمطاراً هو شتاء 2001/2000 حيث حدث فيضانان من نوع لا يتكرر إلا مرة واحدة كل 30 سنة خلال شهر واحد. ويتوقع تقرير منظمة (IPCC) ارتفاع درجة حرارة كوكب الأرض بما يعادل 5.8 C° بحلول العام 2100، وذلك نتيجة تضاعف تركيز CO_2 في الجو.

الجدول (2-2) تغير تركيز عناصر الدفيئة الجوية بعد الثورة الصناعية

الغاز	CO_2	CH_4	N_2O	CHCs فريون12	CHCs فريون11	O_3
مدة البقاء (سنة)	200-50	7-10	150	120-110	75-65	ساعات أو أيام
المساهمة بالدفيئة بين 1950−1985	%53	%12	%7-6	%20		8% (متغير)
التركيز قبل الثورة الصناعية، ppm	275	0.7	0.228	0.0		0.015
التركيز في عام 1990، ppm	354	1.7	0.31	$10^{-4}\times2.6$	$10^{-4}\times4.4$	0.035

6-2 انتقالات الطاقة والكتل الهوائية، وتغير المناخ

يدعى المصطلح الذي يعبر عن التغيرات الطفيفة التي تطرأ على حالة الغلاف الجوي بالطقس (weather) أما المصطلح الذي يعبر عن التغيرات التي تطرأ خلال فترات زمنية أطول وفي مناطق جغرافية محددة فيدعى بالمناخ (Climate). يمكن أن تحدد حالة الجو بسبعة عوامل أساسية، ترتبط مع بعضها البعض بشكل وثيق وهي:

الحرارة، الغيوم، الرياح، الرطوبة، المدى الأفقي للرؤية، كمية ونوعية الترسبات (الأمطار) بالإضافة إلى الضغط الجوي.

تكمن القوة الخفية لتغيرات الطقس وراء توزعات وإعادة إصدار الطاقة الشمسية. حيث يتحول جزء كبير من الطاقة الشمسية إلى طاقة كامنة بتبخر جزيئات المياه من المحيطات إلى الغلاف الجوي، يتحرك هذا البخار ومن ثم يتكاثف، فتتحرر الطاقة الكامنة من جديد، على شكل طاقة حرارية معطية الدفء.

يمكن أن توجد المياه في الغلاف الجوي بشكل بخار أو سائل أو جليد، ويعبر عن مجموع هذه الكميات بالرطوبة، أما الرطوبة النسبية فتعبر عن نسبة بخار الماء الموجود في الهواء إلى كمية الرطوبة العظمى التي يمكن أن يحملها الهواء عند نفس درجة الحرارة. لكي يصل الهواء ذو الرطوبة النسبية المحددة إلى حالة الاستقرار، يجب أن يتكاثف بخاره ليتحول إلى أمطار أو ثلوج، ويتم هذا التكاثف عندما يبرد الهواء إلى درجة حرارة أدنى من درجة معينة تدعى بدرجة الندى Dew Point، وبوجود نوى التكاثف المحبة للماء Hygrophylic كالأملاح وقطيرات حمض الكبريت أو بعض الجسيمات العضوية كالبكتيريا، أوبعض الجسيمات الملوثة.

1-6-2 الكتل الهوائية Air Masses

يعد وجود الكتل الهوائية من ميزات طبقة التروبوسفير، حيث تكون هذه الكتل متجانسة أفقياً بالنسبة لكل من محتوى الماء ودرجة الحرارة. وتُحَّدد صفات الكتل الهوائية وفقاً لطبيعة التضاريس الأرضية التي تتشكل فوقها، كالكتل الهوائية القطبية (Polar)، والكتل الهوائية البحرية (Maritime).

يؤثر وجود الكتل الهوائية في إعادة توزع الطاقة الشمسية الواصلة إلى الكرة الأرضية، حيث تتفاوت صفات الكتل الهوائية باختلاف الضغط والحرارة ومحتوى الرطوبة، وتنفصل عن بعضها بحواجز تدعى بالجبهة الهوائية (Front). تتحرك الكتل الهوائية، بشكل أفقي أو عمودي، وذلك وفقاً للقوانين التي تحكم الغازات، من المناطق ذات الضغط العالي إلى المناطق ذات الضغط المنخفض، ومع العلم أن تمدد الغازات يسبب التبريد بينما ضغط الغازات يسبب التدفئة. تحاول بشكل عام الكتل الهوائية

الدافئة التوجه من سطح الكرة الأرضية إلى الارتفاعات الأعلى، حيث الضغط المنخفض، وبذلك فإنها سوف تتمدد مع ثبات الحرارة أي دون تبادل حراري (Adiabatically) لتصبح أبرد، وفق معامل يدعى معامل تبريد الهواء، ويساوي 10 درجات مئوية لكل 1000 متر ارتفاعاً، وذلك في الحالات التي لا يكون فيها تكاثف للرطوبة الموجودة في الهواء، ويعرف هذا المعامل بنسبة انخفاض الحرارة في الهواء الجاف (Dry Adiabatic Laps). وبشكل معاكس، تهبط الكتل الهوائية الباردة من الارتفاعات العالية إلى الأسفل، وتصبح أسخن بنفس النسبة السابقة. أما عندما يكون الهواء المرتفع إلى الأعلى محمل بكميات كافية من الرطوبة، فإن الماء يتكاثف منه لتنتشر الحرارة وبذلك فإن الهواء المحمل بالرطوبة سوف يقلص من قيمة انخفاض درجة الحرارة لتصبح مساوية إلى 6 درجات مئوية لكل 1000 متر، لهذا السبب تكون المناطق الساحلية أكثر دفءاً من المناطق الداخلية.

تدعى الحركة الأفقية للهواء بالرياح (Wind)، بينما تدعى الحركة الشاقولية بالتيارات الهوائية (Air Current). تتشكل الرياح بسبب اختلاف الضغط بين المناطق ذات الضغط المرتفع والمناطق ذات الضغط المنخفض. بينما تنشأ التيارات الهوائية نتيجة اختلاف التسخين للكتل الهوائية. تتأثر حركة التيارات الهوائية والرياح بالسمات السطحية أو التوزع الطبوغرافي لمنطقة أو أقليم جغرافي ما. ففي المناطق الساحلية يتولد النسيم عند أزمنة مختلفة من النهار نتيجة اختلاف التسخين والتبريد للسطوح البرية وللجسم المائي على السواء. أما في المناطق الجبلية فتتشكل رياح محلية، نتيجة دفء مناطق الوديان المجاورة للجبال خلال النهار مسببة رياحاً متجهة نحو الأعلى، أما عند المساء وبتأثير البرودة تتشكل الرياح بالاتجاه المعاكس.

2-6-2 حركة الكتل الهوائية Movement of air masses

يحدد الطقس أو حالة جوية ما، بتداخل عوامل متعددة منها: إعادة توزع الطاقة الشمسية، الحركة الأفقية والشاقولية للكتل الهوائية ذات محتوى مختلف من الرطوبة، بالإضافة لتأثير التبخر وتكاثف المياه المصحوب بامتصاص ونشر الحرارة.

حيث تمتص الطاقة الشمسية أولاً من قبل الجسم المائي (الممثل بالبحار والمحيطات) ليتشكل بذلك بخار الماء. تتحرك هذه الكتل الهوائية الساخنة والرطبة، بتأثير الحمل الحراري convection، من المناطق ذات الضغط المرتفع إلى المناطق ذات الضغط المنخفض (عند ارتفاعات عليا). بارتفاع الكتل الهوائية إلى الأعلى تبرد بسبب التمديد، ليتكاثف الماء وتتحرر كنتيجة الطاقة المحتجزة. ينتقل بهذه الطريقة جزء طاقي من سطح الكرة الأرضية إلى الارتفاعات الأعلى في الغلاف الجوي. ونتيجةً لذلك يتحول الهواء الساخن والرطب إلى شكله الجاف والبارد. بالإضافة إلى ذلك، ينتج عن حركة الحزم الهوائية إلى الارتفاعات العليا، تكاثف جزيئات الهواء، لتشكل مناطق ضغط عالٍ في الارتفاعات العليا من التروبوسفير، والتي تغور باتجاه المناطق الأخفض ضغطاً، لتخلف وراءها مناطق ذات ضغط منخفض في الأعلى. تبدأ الدورة من جديد حيث تلتقط الكتل الهوائية الجافة الهابطة ذات الضغط المرتفع الرطوبة لتسخن وترتفع إلى الأعلى.

7-2 الانقلاب الحراري Temperature inversion

من المعروف أنه في الطبقات الهوائية المجاورة لسطح الأرض (طبقة التروبوسفير)، تتناقص درجة الحرارة بازدياد الارتفاع، ويكون هذا الانخفاض خطياً (الشكل (2-4)، المنحني I) وميل الانقلاب في هذا المنحني سلبياً. لكن يحدث أحياناً في بعض الشروط المناخية تغيراً لهذا المنحى، حيث ينجم عن التبريد الليلي لسطح الأرض وللكتل الهوائية القريبة، سيطرة لحركات الهبوط الهوائي في شروط من الركود الجوي لحركة الرياح، مما ينتج عنه وابتداءً من ارتفاعات معينة أن يصبح ميل الانقلاب لتغير درجة الحرارة مع الارتفاع إيجابياً. أي أنه، ابتداءً من ارتفاعات معينة ومع زيادة الارتفاع تزداد سخونة الهواء ليعود لطبيعته ويصبح ميل الانقلاب سلبياً بعد اجتياز مسافة محدد لاتزيد سماكتها عن 200 متر (الشكل (2-4)، المنحى II).

يدعى هذا التغير في الشروط الحرارية بالانقلاب الحراري، وتسمى الطبقة التي يلاحظ فيها زيادة درجة الحرارة مع الارتفاع (منطقة الانقلاب الإيجابي) بمنطقة الانقلاب الحراري، حيث يتميز الغلاف الجوي في هذه المنطقة بثبات كبير، كونها تحد من الدوران الرأسي أو العمودي للهواء، وينتج عن ذلك ركود هوائي بالإضافة الى حجز ملوثات الهواء المحلية. يمكن أن يتشكل الانقلاب الحراري أثناء الليل بالقرب من

الطبقة الأرضية ويزول بظهور أشعة الشمس وتسخين الكتلة الغازية، لكنه قد يدوم يوماً كاملاً أو عدة أيام متتالية عندما يكون الجو ملبداً بالغيوم وأشعة الشمس الضعيفة، بالإضافة إلى الاستقرار في سرعة الرياح وعدم وجود الأمطار.

يحدث الانقلاب الحراري بتأثير عدة عوامل، وبشكل أساسي عند تصادم كتلة هواء ساخنة (جبهة دافئه) مع كتلة هوائية باردة (جبهة باردة)، حيث تطغى الكتل الهوائية الباردة مشكلةً بذلك انقلاباً حرارياً. يمكن تصنيف الانقلاب الحراري إلى:

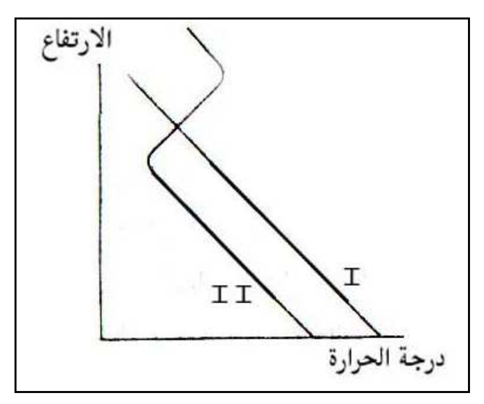
أ- الانقلاب الإشعاعي Radiation Conversion يحدث عند المساء وقريباً من سطح الأرض، نتيجة الانخفاض المفاجئ في درجة الحرارة، خاصة في المناطق المتصحرة ذات الهواء الساكن. حيث يتوقف سطح الأرض عن استقبال أشعة الشمس ليبرد بشكل أسرع من الهواء في الطبقات الجوية الأعلى، فتتوجه إلى الطبقات العليا كونها أقل كثافة وتفقد حرارتها ببطء بسبب انخفاض عملية النقل الحراري بالتماس في جزيئات الهواء.

ب- الانقلاب الهبوطي Subsidence inversion يحدث بعيداً عن سطح الأرض مئات الأمتار في المناطق ذات الضغط المرتفع، كما في الوديان، حيث تهبط الكتل الهوائية الباردة عند المساء من المستويات السطحية العليا (قمة الجبال) باتجاه الوديان لتستقر تحت الكتل الهوائية الساخنة، والتي بصعودها تصطدم بطبقات الضغط المرتفع مما يساهم بتشكيل طبقة انقلاب حراري على ارتفاع عدة مئات من الأمتار عن سطح الأرض. يمكن أن يترافق في بعض الأحيان هذا الانقلاب مع الانقلاب الاشعاعي ليصبح بذلك انقلابا واسع الانتشار.

ت- الانقلاب البحري (Marine Inversion): يتشكل خلال أشهر الصيف عندما يتصادم الهواء البارد المحمل بالرطوبة من المحيط أو عمق البحر إلى الشاطىء ذات الهواء الدافىء والجاف نسبياً.

يساهم الانقلاب الحراري بزيادة التأثير الملوث لملوثات الهواء، حيث يتميز الغلاف الجوي بثبات كبير في منطقة الانقلاب الحراري، بالإضافة إلى أن وجوده لا يمنع فقط هروب الملوثات أو انتشارها، إنما يلعب دور خزان لتجميع الملوثات المضافة والتي يمكن أن تتفاعل مع بعضها وبوجود أشعة الشمس لتنتج مواد أو ملوثات

أخرى قد تكون ذات خواص أكثر خطورة. من جهة أخرى، يعرف أنه كي يرتفع الدخان الساخن في الهواء يجب أن يصادف حوله جواً أكثر برودة، أما إذا تصادف بطبقة جوية مرتفعة الحرارة أو قريبة منه في درجة حرارتها فإنها تعيق صعوده وبالتالي فإن طبقة الانقلاب الحراري تشكل حاجزاً مانعاً لا يسمح للهواء المرتفع إلى الأعلى من تجاوزه، وبذلك يعيق انتشار الملوثات شاقولياً ليبقيها متمركزة تحت أو ضمن طبقة الانقلاب. وهنا لا بد من الإشارة إلى فوائد مداخن المعامل ذات الارتفاع الكبير والقطر المناسب (الشكل (2-5)) لأنها تضمن درجة حرارة وقوة صاعدة تكونان كافيتين كي تتمكن أعمدة الدخان المنطلق من اجتياز طبقة الانقلاب الحراري.



الشكل (2-4): تغير درجات الحرارة مع الارتفاع (الخط I) الانخفاض خطي بدرجة الحرارة (الخط II) منطقة انقلاب حراري



الشكل (2-5): تمثيل تأثير مستويات ارتفاع المداخن في طبقات الأنقلاب الحراري.

الفصل الثالث

التفاعلات الكيميائية والتفاعلات الكيميائية الضوئية في الغلاف الجوي

Chemical and photochemical reactions in the atmosphere

3-1 مقدمة

تتضمن دراسة كيمياء الغلاف الجوي كلٍ من الحالة الطبيعية وحالة التلوث الشديد والدرجات الواقعة بينهما، حيث ينتج عن أي ظاهرة بيئية دورة متكاملة للمواد الداخلة وعدد هائل من الدورات المتفرعة للمواد الكيميائية المنتشرة. وبذلك فإن متابعة ودراسة أي ظاهرة بيئية تواجه الكثير من الصعوبات. حيث تصنف أهم المعوقات التي تواجه دراسة كيمياء الغلاف الجوي بأنها تتعامل مع تراكيز ضئيلة جداً من الجزيئات في الغلاف الجوي مما يجعل دراستها وتتبعها وتحليل المتفاعل منها صعب جداً. وعدم إمكانية التنبؤ بنتائج التفاعلات الجارية، حيث تختلف وفقاً لشروط الوسط وتركيبه ومدى تلوثه. حيث من المعروف أن وجود أي مادة، ولو بتراكيز ضئيلة جداً، قد توجه سير التفاعل للحصول على نتائج اخرى غير متوقعة. بالإضافة إلى عدم إمكانية توفير نفس الشروط الموجودة في الغلاف الجوي والتي تحدث وفقها التفاعلات، من ضغط وحرارة ووجود وسيط مناسب. أو حتى عدم إمكانية توفير الجذور الحرة أو الجزيئات المهيجة الموجودة في الغلاف الجوي، خاصة عند الارتفاعات العالية، حيث يؤدي وجودها إلى حدوث تداخلات مع وعاء التجربة عند درجة من الضغط المخفف.

يمكن تصنيف الجزيئات الكيميائية للغلاف الجوي الغازي، تصنيفاً متداخلاً، فمنها الأكاسيد اللاعضوية (مثل CO، CO_2، NO_2، SO_2)، والمواد المؤكسدة (O_3، $HOO\cdot$ أو $HCHO$)، والمرجعات (CO، SO_2، H_2S)، والجزيئات العضوية (حيث تعد CH_4 الجزيئة العضوية الأكثر توفراً في المناطق غير الملوثة بينما توجد الألكينات والألكِنات والمركبات متعددة الحلقات العطرية Poly Aromatic Hydrocarbon PAH حول

منابع التلوث)، بالإضافة إلى الجزيئات الفعالة ضوئياً (NO_2، وفورم ألدهيد HCHO)، الحموض (HNO_3 H_2SO_4)، الأسس (NH_3)، أملاح (NH_4HSO_4)، جزيئات غير المستقرة والفعالة (مهيجة الكترونياً) NO_2، وجذور حرة (HO· و HOO·)، بالإضافة إلى بعض الجسيمات الصلبة أو السائلة التي تلعب دوراً هاماً في كيمياء الغلاف الجوي كمنبع أو مستهلك لبعض الجزيئات أو حتى كمصدر لتلامس الأطوار المختلفة. تلعب الجزيئات الصلبة، مثل الغبار، دور السطح الوسيط الذي تتم عنده بعض التفاعلات الغازية، أما الجسيمات السائلة، كقطيرات الماء، فتلعب دور الوسط أو المحل الذي تنحل فيه الجزيئات الغازية لتتفاعل ضمنه. وقد تختلف مكونات الجسيمات باختلاف المنشأ، فقد تكون ناتجة عن مركبات عضوية أو لاعضوية.

هناك عاملين أو عنصرين أساسيين يجب أخذهما بعين الاعتبار أثناء دراسة التفاعلات الكيميائية للغلاف الجوي، هما وجود إشعاعات الطاقة الشمسية، خاصةً تلك الواقعة ضمن مجال الطيف فوق البنفسجي، ووجود الجذور الحرة الهيدروكسيلية ·HO. حيث تأتي أهمية كيمياء الغلاف الجوي بتزويد الجزيئات الغازية بمستويات عالية من الطاقة الشمسية لتبدأ تفاعلات متسلسلة، بينما تعد جذور·HO أكثر المركبات الوسطية فعاليةً، والموجودة أثناء النهار في الظواهر الكيميائية الجوية.

2-3 التفاعلات الكيميائية الضوئية Photochemical Reactions

من الممكن أن تؤدي عملية امتصاص الضوء من قبل العناصر الكيميائية الموجودة في الغلاف الجوي، إلى تفاعلات تدعى بالتفاعلات الكيميائية الضوئية، والتي يمكن ألاّ تحدث عند نفس شروط الوسط، كدرجة الحرارة وغياب الضوء، وقد تحدث بغياب التحفيز الكيميائي وعند درجات حرارة أقل من تلك المطلوبة لهكذا نوع من التفاعلات. تلعب هذه التفاعلات دوراً هاماً في تحديد طبيعة ومصير الجزيئات الكيميائية الموجودة في الغلاف الجوي. يعد ثاني أوكسيد النيتروجين، NO_2، من أهم وأكثر العناصر الفعالة ضوئياً الموجود في الغلاف الجوي الملوث، حيث يدخل كعنصر أساسي في تفاعلات تشكل الضباب الدخاني الملوث، الذي سوف يدرس لاحقاً بالتفصيل.

تدخل الجزيئات الموجودة في الغلاف الجوي بتفاعلات كيميائية ضوئية، بعدة أشكال فعالة وغير مستقرة، حيث تمتص الطاقة الضوئية $h\upsilon$، لتشكل جزيئة مهيجة Excited Species، أو جذور حرة Free Radicals بشكليها الذري أو الجزيئي، أو شوارد Ions، المؤلفة من ذرات أو جزيئات مشحونة، إما إيجابياً أو سلبياً.

3-2-1 الجزيئات المهيجة Excited Species

تتشكل الجزيئات المهيجة إلكترونياً، عندما تمتص الجزيئات المستقرة الطاقة من قبل الإشعاعات الكهرطيسية، ذات الترددات الواقعة في مجال الطيف فوق البنفسجي أو المرئي. يمكن أن تمتلك الجزيئات عدة مستويات طاقية متاحة للإلكترونات السطحية لكي تقفز إليها، ولكن الطاقة المقدمة من قبل الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية كافية فقط لكي تحرض الجزيء إلى عدة مستويات طاقية أخفض. من المعروف أن الجزيئات المعتدلة تحتوي على عدد زوجي من الإلكترونات، يحتل كل زوج إلكتروني متعاكس بالدوران الذاتي مدار واحد. إن امتصاص الطاقة عن طريق الضوء يرفع أحد هذه الإلكترونات إلى أحد المدارات الفارغة ذات المستوى الطاقي الأعلى، حيث يحتمل أن يحافظ الإلكترون المنتقل على نفس اتجاه الدوران الذاتي والمعاكس للإلكترون المرافق، تدعى هذه الحالة من التهيج بالتحريض متعاكس اللف الذاتي أو ما يسمى بحالة التحريض الأحادية Excited Singlet State. في حالة أخرى، ينعكس الدوران الذاتي للإلكترون المحرض، ليملك رقم دوران ذاتي مساوي للإلكترون المرافق، تدعى هذه الحالة بمتوازية اللف الذاتي أو ما يسمى بحالة التحريض الثلاثية Excited Triplet State.

تملك الجزيئات المهيجة طاقة زائدة نسبياً بالمقارنة مع حالة الجزيئة المستقرة Ground State مما ينتج عن ذلك فعالية كيميائية. إذا كانت الأطوال الموجية الممتصة في مجال الطيف المرئي للأشعة الشمسية فإن الجزيئة الماصة للضوء سوف تظهر بشكل ملون (مثال NO_2). تكون عادةً الخطوة الاولى في التفاعلات الكيميائية الضوئية، تفعيل الجزيئات بامتصاصها الفوتونات الضوئية. يحدد التفاعل الذي يلي امتصاص الفوتونات الضوئية بالطريقة التي تخسر فيها الجزيئة المهيجة طاقتها، والتي يمكن أن تحدث وفقاً لإحدى الطرائق التالية:

- التخميد الفيزيائي (Physical quenching): حيث تنتقل الطاقة إلى جزيئات أو ذرات أخرى بالتصادم المباشر، والمرافق عادةً بانتشار الطاقة بشكل حراري.

$$O_2^* + M \rightarrow O_2 + M^* \qquad (1\text{-}3)$$

- الانشطار (Dissociation): حيث تتفكك الجزيئة المهيجة إلى عناصرها الأساسية، كتفاعلات انشطار الأوكسجين الثنائي المسؤولة عن غلبة الأوكسجين الأحادي في الغلاف الجوي العلوي.

$$O_2^* \rightarrow O^\bullet + O^\bullet \qquad (2\text{-}3)$$

- التفاعلات المباشرة مع جزيئات أخرى

$$O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O \qquad (3\text{-}3)$$

- التألق (Luminescence): حيث يتم خسارة طاقة الجزيء المهيج الزائدة على شكل إصدارات موجية كهراطيسية.

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \qquad (4\text{-}3)$$

تدعى الإصدارات الضوئية المشعة من الجزيء بعد التهيج مباشرةً بالفلورة Fluorescence، أما إذا تم التألق متأخراً فإن الظاهرة تدعى بالفسفرة Phosphorescence.

- الانتقال الطاقي ضمن الجزيئة الواحدة من مستوى طاقي معين إلى مستوى آخر (Intermolecular energy transfer).
- تشكيل الإيزوميرات أو المماكبات (Isomerization): كتفاعل تحول أورثو-نتروبنزالدهيد إلى حمض أورثو-نتروزوبنزويك، يحدث هذا التفاعل ضمن جهاز قياس مدى التعرض للإشعاعات الكهرطيسية.

$$C_6H_4(NO_2)\text{-}CHO + h\nu \rightarrow C_6H_4(NO)\text{-}COOH \qquad (5\text{-}3)$$

- التشرد الضوئي (Photoionization) وذلك بخسارة إلكترونات

$$N_2^* \rightarrow N_2^+ + e^- \qquad (6\text{-}3)$$

إن الأمواج الكهراطيسية الواقعة في مجال طيف الأشعة تحت الحمراء، والممتصة من قبل جزيئات الغلاف الجوي، تكون غير كافية طاقياً لتحطيم الروابط الكيميائية، لكنها كافية لإعطاء المركب طاقة اهتزازية أو دورانية. تعود هذه الطاقة الممتصة لتصدر ثانيةً من قبل الجزيء لتتبدد على شكل أمواج حرارية تساعد على ارتفاع درجة حرارة الغلاف الجوي. بذلك فإن الامتصاص الطاقي للأشعة تحت الحمراء تكون هامة من حيث اكتساب الغلاف الجوي للطاقة الشمسية وإبقاء الطاقة الصادرة عن سطح الأرض ضمن الغلاف الجوي، وبالنتيجة المحافظة على درجة حرارة الكرة الأرضية.

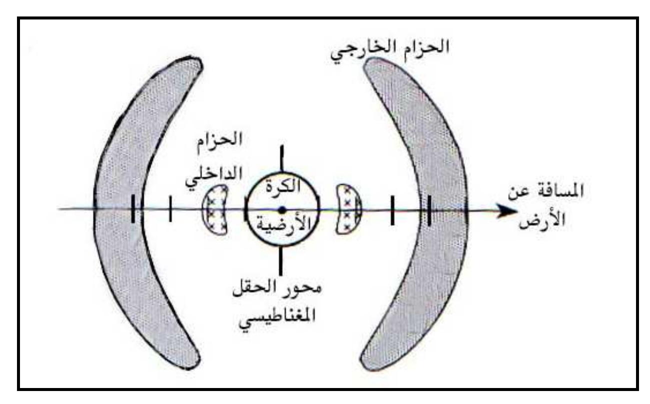
2-2-3 **الشوارد في الغلاف الجوي** Ions in the atmosphere

إنّ أحد أهم خواص الغلاف الجوي العلوي، والتي لا يمكن تكرارها في الشروط المخبرية، هي غلبة الإلكترونات والشوارد الموجبة (المتشكلة بتأثير التشّرد الضوئي Photo ionization). بسبب شروط الغلاف الجوي العلوي النادرة، من ضغط منخفض وقلة الجزيئات، فإن استمرار وجود هذه الشوارد لفترات زمنية طويلة يمكنها أن تشكل جزيئة معتدلة قبل أن تندمج ثانيةً.

عند ارتفاع حوالي 50Km أو أعلى، تكون الشوارد هي المسيطرة، لذلك تدعى هذه المنطقة بالطبقة الشاردية Ionosphere. عرف وجود هذه الطبقة منذ حوالي عام 1900، عندما لوحظ أن الموجات الراديوية يمكن أن تصل إلى مسافات بعيدة جداً، مع أن كروية الكرة الأرضية تجعل انتقال الخطوط المستقيمة لهذه الأمواج مستحيل.

إن الأمواج فوق البنفسجية UV هي المسؤولة، بصورة رئيسية، عن تشكيل الشوارد في الغلاف الجوي، والدليل على ذلك، أنه أثناء الليل المظلم تتحد الشوارد الموجبة ببطء مع الإلكترونات السالبة، وتتسارع عملية الالتحام عند الارتفاعات المنخفضة من الغلاف الشاردي حيث يكون تركيز المواد أعلى نسبياً. بذلك فإن الطبقات الدنيا من الغلاف الشاردي تتقلص، وتجعل إمكانية انتقال الأمواج الراديوية أكبر ولمسافات أبعد.

للحقل المغناطيسي الأرضي، تأثير كبير على الشوارد في طبقات الغلاف الجوي العليا، حيث كان إظهار هذا التأثير جلياً فيما يعرف بحزام فان–آلن Van Allen Belt، والمكتشف في عام 1958. يتألف هذا الحزام، والموضح بالشكل (3-1)، من حزامين، أحدهما داخلي Inner Belt مؤلف من بروتونات، والثاني خارجي Outer Belt مؤلف من إلكترونات، يطوقان الكرة الأرضية ويكون محور الحقل المغناطيسي للكرة الأرضية منطبق على المحور المشترك للحزامين.



الشكل (3-1): مقطع عرضي لحزام فان–آلن المحيط بالكرة الأرضية

بالإضافة إلى تشكل الشوارد في الطبقات العلوية من الغلاف الجوي، فقد لوحظت هذه الشوارد في بعض الظواهر لطبقة التروبوسفير. حيث تتشرد الجزيئات المائية أثناء ضغط الكتل الهوائية الباردة والصاعدة، أو أثناء عبور الرياح الشديدة فوق المناطق الجافة والساخنة، كما في المناطق الصحراوية. تتألف هذه الشوارد المتشكلة نتيجة هذه الظاهرة كمثيلاتها في الغلاف الجوي العلوي من إلكترونات وشوارد الجزيئات الموجبة.

3-2-3 الجذور الحرة Free Radical

بالإضافة إلى تشكل الشوارد نتيجة التشرد الضوئي، فإنه من الممكن أن تساهم الإشعاعات الكهرطيسية ذات الطاقة العالية بتشكيل مجموعة من المواد (جزيئات أو ذرات) تحتوي على إلكترونات منفردة تدعى الجذور الحرة Free Radicals.

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H \xrightarrow{h\nu} H_3C\cdot + \cdot\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H \qquad (7-3)$$

تساهم الجذور الحرة بقوة في معظم الظواهر التي تتضمن تفاعلات كيميائية في الغلاف الجوي، وتعد من أكثر عناصر الغلاف الجوي أهميةً، وذلك يعود لألية تشكلها بتأثير الأشعة الكهرطيسية الضوئية، بالإضافة إلى كونها تحتوي على إلكترونات غير متزاوجة، ومدارات خارجية غير مكتملة مما يجعلها ذات فعالية كيميائية عالية، بسبب ميل إلكترونها الحر الشديد للتزاوج.

قد تدخل الجذور الحرة في تفاعلات متسلسلة Chain Reactions لتتضاعف في الغلاف الجوي لعدة مرات، حيث ينتج عن كل تفاعل من التفاعلات المتسلسلة جذر حر آخر، كما هو الحال في حال التفكك الضوئي لجزيئة Cl_2.

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \qquad (8\text{-}3)$$

$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO^{\bullet} + O_2 \qquad (9\text{-}3)$$

$$ClO^{\bullet} + O \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2 \qquad (10\text{-}3)$$

تنتهي وتخمد سلسلة التفاعلات المشكلة للجذور الحرة بتفاعلها مع بعضها:

$$H_3C^{\bullet} + H_3C^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 \qquad (11\text{-}3)$$

بسبب ندرة وتناقص كثافة الكتل الهوائية للغلاف الجوي العلوي، فإن نصف عمر الجذور الحرة عند ارتفاعات عالية، يطول لعدة دقائق أو حتى أكثر ممّا يُمكن الجزيئات من الانتقال لمسافات طويلة دون أن تتصادم مع جزيئات أخرى. بينما قد لايدوم نصف عمر الجذور الحرة في الغلاف الجوي القريب من القشرة الأرضية عدة ثوان، كما سنرى لاحقاً في دراسة التلوث بالضباب الدخاني Smog، حيث تدخل الجذور الحرة بالعديد من التفاعلات ليصبح ثباتها أقل، بسبب زيادة التصادم مع جزيئات الغازات الأخرى الموجودة بكثافة.

يجب التمييز بين الفعالية العالية للجذور الحرة وعدم الثباتية. فالجذور الحرة أو الذرات المعزولة مخبرياً تكون ثابتة. إن الجذور الحرة والذرات تستطيع أن تستمر لفترات زمنية في الشروط النادرة الموجودة في الغلاف الجوي العلوي. بينما المواد الفعالة كالجزيئات المهيجة إلكترونياً، تكون ذات نصف عمر قصير، بسبب كونها تستطيع أن تخسر طاقتها الزائدة بالإشعاع دون أن تتفاعل مع جزيئات اخرى.

أهم الجذور الحرة الموجودة في الغلاف الجوي هي الجذور الهيدروكسيلة $HO^\bullet$ والجذور الهيدروبيروكسيلية $HOO^\bullet$.

1- **الجذور الحرة الهيدروكسيلية** $HO\cdot$: تعد الجذور الحرة الهيدروكسيلية $HO\cdot$ من أهم الجزيئات الانتقالية الفعالة. تتشكل هذه الجذور بعدة آليات، فعند الارتفاعات العالية تتشكل بتفاعل التحلل الضوئي لجزيئات الماء Photolysis of water:

$$H_2O + h\nu \rightarrow HO^\bullet + H \qquad (12\text{-}3)$$

أما عند الارتفاعات المنخفضة، وبتوفر كلٍ من الفحوم الهيدروجينية والأشعة فوق البنفسجية، تتشكل الجذور الهيدروكسيلية بكميات كبيرة أثناء تشكل الضباب الدخاني Smog الفعال ضوئياً (سيدرس لاحقاً بالتفصيل). حيث أُثبت تجريبياً أن تشكل $HO^\bullet$ يتم بالتحلل الضوئي لبخار حمض الآزوتي HNO_2

$$HONO + h\nu \rightarrow HO^\bullet + NO \qquad (13\text{-}3)$$

كما قد تتشكل الجذور الحرة في الطبقات العليا، وغير الملوثة نسبياً من التروبوسفير، وذلك نتيجةً للتحلل الضوئي للأوزون (O_3) :

$$O_3 + hv(\lambda < 315n.m) \rightarrow O^* + O_2 \qquad (14\text{-}3)$$

حيث يتفاعل الأوكسجين المنشط الناتج عن التفكك مع جزيئات بخار الماء معطياً جذور $HO\cdot$ الحرة

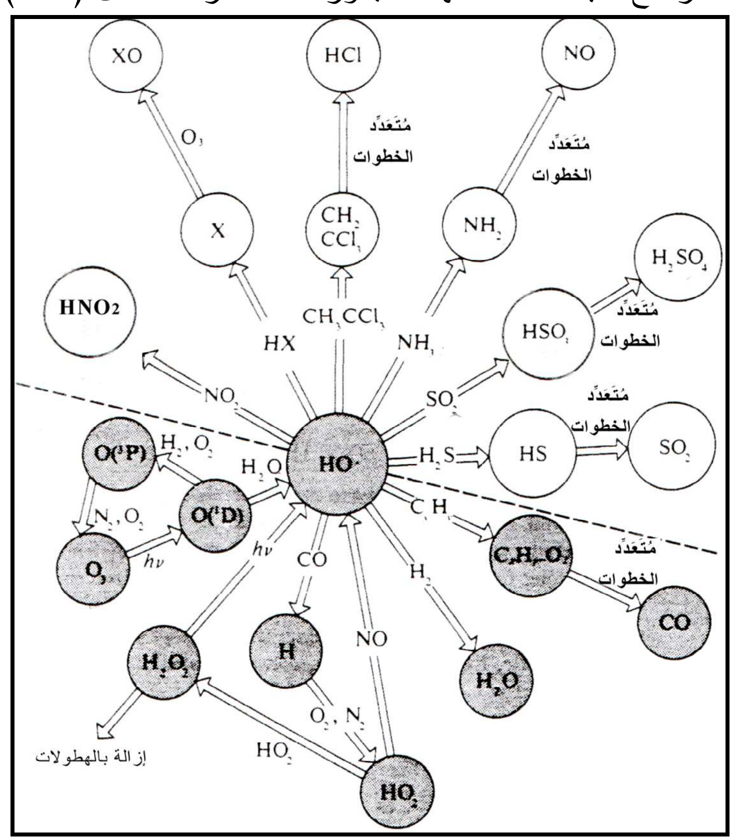
$$O^* + H_2O \rightarrow 2OH^\bullet \qquad (15\text{-}3)$$

يوضح الشكل (٣-٢) تفاعلات الجذور الحرة الهيدروكسيلية مع آثار لبعض الجزيئات الموجودة في الغلاف الجوي. حيث تعد من أهم تفاعلات جذور $HO\cdot$ الحرة مع المركبات ذات التراكيز المنخفضة، هي تفاعله مع CO، SO_2، H_2S، CH_4، وNO_2. وغالباً ما يتم إزالة الجذور الهيدروكسيلية الحرة من الغلاف الجوي بتفاعلاتها مع الميتان أو أول أوكسيد الكربون وفقاً للتفاعلات التالية:

$$CH_4 + HO^\bullet \rightarrow H_3C^\bullet + H_2O \qquad (16\text{-}3)$$

$$CO + HO^\bullet \rightarrow CO_2 + H^\bullet \qquad (17\text{-}3)$$

يتراوح تركيز الجذور الحرة الهيدروكسيلية في الطبقة السفلى من الغلاف الجوي Troposphere مـــا بيـــن (2×10^5-1×10^6 radicals/cm^3) وذلك تبعاً للتوزع الجغرافي والفصلي، ففي المناطق الاستوائية حيث الرطوبة العالية وتأثير أشعة الشمس المباشر، يتولد جذر الأوكسجين الفعال O^* بكميات كبيرة، ممّا ينتج عنه ارتفاع بنسبة $HO^\bullet$. حيث وجد أنه في نصف الكرة الأرضية الجنوبي، تزداد كمية الجذور الهيدروكسيلية الحرة بحوالي 20% عما هو عليه في نصف الكرة الأرضية الشمالي، والذي يعود لارتفاع نسبة CO المستهلكة لجذور $HO^\bullet$ الحرة، التفاعل (3-17).



الشكل (3-2): تَحَكم الجذور الحرة الهيدروكسيلية بتركيز العناصر ذات التركيز الزهيد في طبقة التروبوسفير. تُحدد التفاعلات الموضحة تحت الخط المنقط تركيز الجذور الحرة الهيدروكسيلية في التروبوسفير، أما التفاعلات الموضحة فوق الخط المنقط فهي تحدد تركيز الجزيئات التي تشترك مع الجذور الحرة الهيدروكسيلية في تفاعلاتها.

2- الجذور البيروكسيلية الحرة $ROO^\cdot$ تدخل الجذور البيروكسيلية الحرة بتفاعلات مع الجزيئات الأخرى الموجودة في الغلاف الجوي بشكل أبطأ من تفاعل الجذور الهيدروكسيلية الحرة، وتعد دراسة آلية تفاعلاتها صعبة، بسبب صعوبة عزلها عن جذور الهيدروكسيلات الحرة.

تتشكل هذه الجذور الفعالة كمواد انتقالية في بعض التفاعلات الهامة في الغلاف الجوي. يمكن أن تتشكل أثناء إزالة الجذور الهيدروكسيلية الحرة، فمثلاً بتفاعل مشابه لتفاعل جذر الميتيل الحر مع الأوكسجين الجوي ليتشكل جذر ميتيل بيروكسيل الحر:

$$H_3C^\bullet + O_2 \rightarrow H_3COO^\bullet \qquad (18\text{-}3)$$

يتفاعل جذر الهيدروجين الحر بشكل مشابه مع الأوكسجين الجوي ليشكل جذر هيدروبيروكسيل الحر $HOO^\bullet$:

$$H^\bullet + O_2 \rightarrow HOO^\bullet \qquad (19\text{-}3)$$

كما يمكن أن تتشكل جذور هيدروبيروكسيل الحرة أيضـــاً في الغـــــلاف الجوي الملوث بالفورم ألدهيد، حيث يتفكك إثر تعرضه للضوء بشـــكل ســــــريع ($K=2.0 \times 10^{-3}\ min^{-1}$):

$$\lambda<370nm \qquad HCHO + h\nu \rightarrow H^\bullet + H^\bullet CO \qquad (20\text{-}3)$$

ليتشكل كل من جذر الفورميل Formyl الحر وجذر الهيروجين، اللذين يتفاعلان مع الأوكسجين الجوي وفقاً للتفاعلات التالية:

$$H^\bullet CO + O_2 \rightarrow HOO^\bullet + CO \qquad (21\text{-}3)$$

$$H^\bullet + O_2 \rightarrow HOO^\bullet \qquad (22\text{-}3)$$

قد يتفكك فورم ألدهيد، تفككاً كاملاً، وعند نفس الشروط السابقة بتأثير الإشعاعات الضوئية، ليعطي غاز الهيدروجين وأول أوكسيد الكربون:

$$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO \qquad (23\text{-}3)$$

$$\lambda<370nm\ K=5.2 \times 10^{-3}\ min^{-1}$$

قد يدخل أول أوكسيد الكربون بتفاعل مع الجذور الحرة الهيدروكسيلية وفقاً للتفاعل (3-17) لينتج جذر الهيدروجين الذي يتفاعل مع الأوكسجين الجوي ليعطي جذر الهيدروبيروكسيل، التفاعل (3-19).

بالإضافة إلى إمكانية التفكك الضوئي للفورم ألدهيد الذي يقود إلى تشكل جذور ·HOO، قد يتفاعل الفورم ألدهيد مباشرةً مع جذور ·OH لينتج عنه جذر الفورميل:

$$HCHO + OH\cdot \rightarrow HCO\cdot + H_2O \qquad (24\text{-}3)$$

قد تتشكل الجذور الهيدروبيروكسيلية الحرة أيضاً كنتيجة لتفاعلات أخرى، أقل أهمية، كتفاعل تشكلها إبتداءً من جذر الهيدروجين الحر، الناتج عن تفاعل الجذور الهيدروكسيلية مع جزيئة الهيدروجين:

$$OH^{\cdot} + H_2 \rightarrow H^{\cdot} + H_2O \qquad (25\text{-}3)$$

أو تفاعل الجذور الهيدروكسيلية مع فوق أوكسيد الهيدروجين H_2O_2، وفق التفاعل:

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HOO^{\cdot} + H_2O \qquad (26\text{-}3)$$

يحتمل أن يكون مصدر الماء الأوكسجيني المشار إليه بالمعادلة السابقة هو من اتحاد الجذور الهيدروكسيلية الحرة:

$$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} + M \rightarrow H_2O_2 + M \qquad (27\text{-}3)$$

أو من تفاعل اتحاد الجذور الهيدروبيروكسيلية الحرة مع بعضها.

$$HOO^{\bullet} + HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (28\text{-}3)$$

يعد التفاعل الأخير من التفاعلات المخمدة لهذه الجذور، حيث من الممكن أن يتفاعل جذر الهيدروبيروكسيل مع جذر مشابه أو مع جذر الهيدروكسيل الحر $OH^{\cdot}$ لتنتهي بذلك سلسلة تفاعلات هذه الأنواع من الجذور:

$$HOO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (29\text{-}3)$$

3-3 تفاعلات حمض ــ أساس في الغلاف الجوي Acid-base reaction

تحدث تفاعلات حمض- أساس بين العناصر الحمضية والعناصر الأساسية في الغلاف الجوي، حيث يكون الغلاف الجوي، بشكل عام، أقرب إلى الحمض بسبب وجود تراكيز منخفضة من غاز ثاني أوكسيد الكربون الذي تنحل جزيئاته بماء الغلاف الجوي لتتفكك جزئياً وفقاً لما يلي:

$$CO_{2(g)} \xrightarrow{water} CO_{2(aq)} \quad (30-3)$$

$$CO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (31-3)$$

يشكل ثاني أوكسيد الكبريت الموجود في الغلاف الجوي حموضاً أكثر قوة من ثاني أوكسيد الكربون عندما ينحل في الماء:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HSO_3^- \quad (32-3)$$

بتأثير العوامل الجوية، تتأكسد بعض المركبات، مثل أكاسيد النيتروجين أو SO_2 أو H_2S، وينتج مركبات أكثر حامضية مثل HNO_3، H_2SO_4 وهذا ما يلاحظ في حالات التلوث مما يتسبب بالأمطار الحامضية التي ستدرس لاحقاً.

إذا تم التعبير عن حموضة الغلاف الجوي وفقاً لمرجعية درجة حموضة الأمطار (pH)، فإن نسبة الجزيئات الأساسية تكون أقل انتشاراً من الحامضية، وتدخل إلى الغلاف الجوي بشكل جزيئات الأكاسيد، أو الكربونات، أو الهيدروكسيدات آتية من الرماد، أو غبار الصخور لتتفاعل مع الحموض:

$$Ca(OH)_{2(S)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow CaSO_{4(S)} + H_2O \quad (33-3)$$

من أهم الجزيئات الأساسية في الغلاف الجوي، الأمونيا في طورها الغازي، NH_3، وأهم منابعها هي التحطم الحيوي للمركبات الحاوية في بنيتها على النيتروجين ومن إرجاع النيتروجين الجوي عن طريق البكتيريا

$$NO^-_{3(aq)} + 2\{CH_2O\}_{biomass} + H^+ \rightarrow NH_{3(g)} + 2CO_2 + H_2O \quad (34-3)$$

تأتي أهمية غاز الأمونيا كمادة قلوية في الغلاف الجوي، من كونها الأساس الوحيد المنحل في الماء، والمتوافر بنسب كبيرة في الغلاف الجوي، مما يجعلها تلعب دوراً هاماً بتعديل الحموضة:

$$NH_{3(aq)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow NH_4NO_{3(aq)} \quad (35-3)$$

$$NH_{3(aq)} + H_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_{4(aq)} \quad (36-3)$$

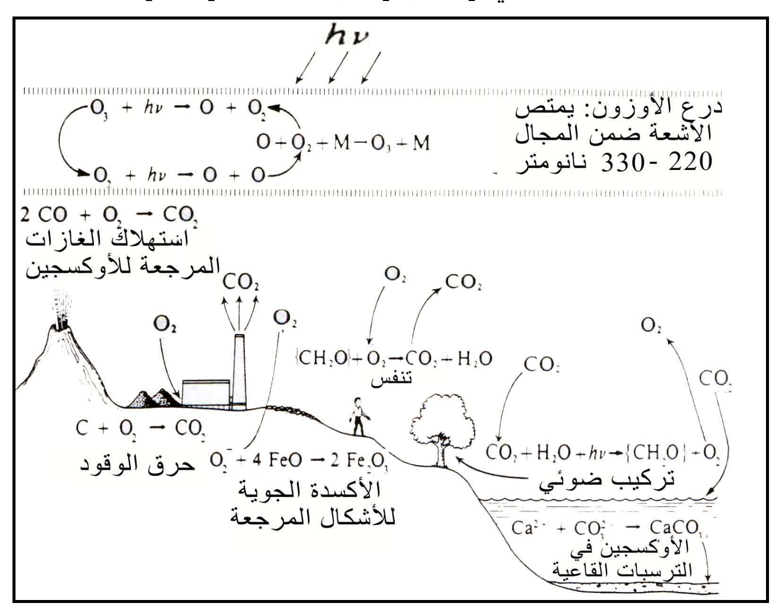
تتصف الأملاح الصلبة أوالمنحلة لشوارد الأمونيا الناتجة بكونها مخرّشة نسبياً.

4-3 الأوكسجين في الغلاف الجوي Oxygen in the atmosphere

يوضح الشكل (3-3) أهم تفاعلات تبادل الأوكسجين في كل من الغلاف الجوي، واليابسة، والغلاف المائي والحيوي. درسنا سابقاً، في دورة الأوكسجين، أهميته في كيمياء الغلاف الجوي، وفي التبادلات الكيميائية في القشرة الأرضية والحياة بشكل عام على الكرة الأرضية، حيث يلعب دوراً أساسياً في عمليات إنتاج الطاقة، وذلك أثناء استهلاكه في عمليات احتراق الوقود، والذي يعود ثانيةً إلى الغلاف الجوي من خلال عمليات التركيب الضوئي، التي يعتقد أنها شكلت الأوكسجين الجوي الكلي عبر العصور وأثناء التطور التاريخي للغلاف الجوي،وبالرغم من أن جميع عمليات احتراق الوقود الاحفوري تستهلك كمية كبيرة من O_2، إلا أنه لايوجد خطر من استنفاذ الأوكسجين الجوي.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$ احتراق الوقود (37-3)

$$CO_2 + H_2O + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + O_2$$ التركيب الضوئي (38-3)



الشكل (3-3): تبادل الأوكسجين ضمن كل من الغلاف الجوي والغلاف المائي واليابسة والأحياء.

تأتي أهمية جزيئة الأوكسجين الثنائية كيميائياً، من كون سويتها الأساسية، في الحالة الطبيعية، تحتوي على إلكترونين غير متزاوجين ومتساويين باللف الذاتي، ما

يدعى بمتوازية اللف الذاتي، أو الحالة الأساسية الثلاثية، والتي يرمز لها بـِ $^3O_2$. تتهيج جزيئة الأوكسجين ليمتلك أحد الإلكترونين غير المتزاوجين قيمة للف الذاتي معاكسة لنظيره. تدعى حالة التهيج هذه بمتعاكسة اللف الذاتي أو الحالة الأحادية لجزيئة الأوكسجين، والتي يرمز لها بـ $^1O_2$.

يتشكل الأوكسجين المهيج نتيجةً للتأثير الضوئي المباشر، أو لانتقال الطاقة من جزيئات أخرى مهيجة إلكترونياً، أو نتيجة التحلل الضوئي للأوزون أو من خلال تفاعلات إنتاج الأوكسجين عالية الطاقة.

في الغلاف الجوي العلوي، وبسبب ندرة الجزيئات، وتوافر الإشعاعات ذات الأطوال الموجية القصيرة والطاقة العالية، فإن عنصر الأوكسجين يتهيج ليصبح بأشكال مغايرة لتلك الموجودة في الغلاف الجوي القريب للقشرة الأرضية. حيث يمكن أن يوجد الأوكسجين في الغلاف الجوي العلوي، بالإضافة إلى O_2، بشكل جزيئة الأوكسجين المهيجة $*O_2$، والجذر الحر للأوكسجين، والأوكسجين الذري في سوية الطاقة الأساسية $O^\cdot$ والمهيجة $*O$، الأوكسجين الذري الشاردي O^+ والأوكسجين الجزيئي الشاردي O_2^+ بالإضافة إلى الأوزون O_3.

يتشكل الأوكسجين الذري، $O^\cdot$، في طبقة الترموسفير Thermosphere نتيجة التفكك الضوئي لجزيئة الأوكسجين. يكون الأوكسجين الذري مستقراً وثابتاً نسبياً في تلك الطبقة، بسبب ندرة احتمال التصادم مع جزيئات أخرى، وبسبب تخلخل الهواء وندرة العامل الثالث الذي يلعب دور الوسيط في امتصاص طاقة الأوكسجين الذري.

$$O_2 + h\nu \rightarrow O^\bullet + O^\bullet \quad (39-3)$$

تبلغ قيمة الرابطة بين ذرتي الأوكسجين في الأوكسجين الثنائي حوالي 120 Kcal/mol، لتشكل رابطة قوية نسبياً، لا تتفكك إلا بتعرضها لأشعة ذات طاقة وأطوال موجية مناسبة. تتراوح أطوال موجات الإشعاعات القادرة على تحطيم رابطة جزيئة الأوكسجين ضمن المجالين (135-176nm) و(240-260nm). وبسبب توافر هذه المجالات من الأطوال الموجية عند الارتفاعات العالية، فإن حوالي أقل من 10% من الأوكسجين الموجود عند ارتفاعات أعلى من 400Km يكون بشكله الجزيئي

الثنائي. فعند ارتفاعات تزيد عـــن 80Km يبـــدأ متوســـط الـــوزن الجزيئـــي للهـــواء بالتناقـــص، ليصبـــح أقـــل من الوزن الجزيئـــي الملاحـــظ عنـــد مـــستوى البحـــــر (28.97 g/mol)، بسبب ازدياد تركيز الأوكسجين الذري.

في حال تشكل ذرات الأوكسجين في الغلاف الجوي، فإنها تكـــون إمـــا بـــسوية الطاقة الأساسية (O) أو في سوية طاقة مهيجة (O*). من الممكن أن ينتج الأوكـــسجين الحر المهيج بالتحلل الضوئي Photolysis للأوزون، الذي يملك روابط ضعيفة نـــسبياً (من مرتبة 26Kcal/mol) والتي يمكن أن تتحطم بتعرضها للأشعة فوق البنفسجية ذات الأطوال الموجية الأدنى من 308nm.

$$O_3 + h\upsilon\ (\lambda < 308nm) \rightarrow O\cdot + O_2 \qquad (40\text{-}3)$$

من الممكن أيضاً أن يتشكل الأوكسجين الحر المهيج من الأوكسجين الحر، نتيجةً لتفاعلات كيميائية عالية الطاقة:

$$O\cdot + O\cdot + O\cdot \rightarrow O\cdot + O_2 \qquad (41\text{-}3)$$

يصدر الأوكسجين الحر المهيج ضوءاً مرئياً عند الأطـــوال الموجيـــة 636nm، و630nm وعند 558nm. هذه الإصدارات تكون مسؤولة عن التوهج، أو مـــا يـــدعى بالوميض الهوائي Airglow وعن إصدارات كهرومغناطيسية خفيفة ومتعاقبة من قبـــل الغلاف الجوي الأرضي.

تتشكل شاردة الأوكسجين الذري الموجبة، O^+، نتيجة تأثير الإشـــعاعات فـــوق البنفسجية على الأوكسجين الذري:

$$O\cdot + h\upsilon \rightarrow O^+ + e^- \qquad (42\text{-}3)$$

تكون هذه الشاردة من أكثر الشوارد الموجبة سيطرةً في الغلاف الجوي المتشرد Ionosphere، ويمكنها أن تتفاعل مع الأوكسجين الجزيئي أو النيتروجين الجزيئي لتبدأ بذلك سلسلة من تفاعلات تشكل الشوارد ضمن الطبقة الشاردية معطيةً بـــذلك شـــوارد موجبة أخرى:

$$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O\cdot \qquad (43\text{-}3)$$

$$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N \qquad (44\text{-}3)$$

كما يمكن أن يتشكل الأوكسجين الجزيئي الشاردي O_2^+، ضمن الطبقة المتشردة من الغلاف الجوي، وذلك بامتصاص جزيئة الأوكسجين للطاقة فوق البنفسجية مباشرةً، ولكن عند أطوال موجية قصيرة جداً، والتي تتراوح ضمن المجال 17-103nm. قد تتشكل O_2^+ أيضاً، إثر تعرض جزيئة الأوكسجين للتفاعلات الكيميائية الضوئية للأشعة السينية X-Ray ذات الطاقة المنخفضة:

$$O_2 + h\upsilon \rightarrow O_2^+ + e^- \qquad (45\text{-}3)$$

أو قد تتشكل كناتج تصادم الشوارد ذات الطاقة المناسبة ضمن سلسلة من تفاعلات تشكل الشوارد في الطبقة الشاردية:

$$O_2 + N_2^+ \rightarrow O_2^+ + N_2 \qquad (46\text{-}3)$$

1-4-3 الأوزون Ozone

تأتي أهمية الأوزون من امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية في طبقة الستراتوسفير Stratosphere (50Km - 13)، مما يشكل درعاً حامياً للأحياء الموجودة على سطح الكرة الأرضية. أما تواجد الأوزون في طبقة التروبوسفير Troposphere (الممتدة من سطح الأرض ولغاية 10-16 Km) فيعد ملوثاً غير مرغوباً فيه نظراً لقدرته المؤكسدة القوية، فهو سمّي للحيوانات والنباتات ويؤدي إلى أضرار عديدة.

يتشكل الأوزون ضمن طبقة الستراتوسفير نتيجة التفكك الضوئي لجزيئة الأوكسجين الثنائي، بتوافر الإشعاعات ذات الأطوال الموجية الأقصر من 242nm، من ثم اتحاد ذرة الأوكسجين الحر الناتجة عن التفكك الضوئي مع جزيئة الأوكسجين الثنائي وبوجود جسم ثالث (مثل N_2 أو O_2)، كوسيط ماص للطاقة يفسح المجال أمام استقرار جزيئة الأوزون.

$$O_2 + hv \rightarrow O\cdot + O\cdot \qquad (47\text{-}3)$$

$$O\cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (48\text{-}3)$$

يمتص الأوزون الضوء فوق البنفسجي بقوة في المجال ما بين 220-330nm، حيث تصنف الأشعة فوق البنفسجية وفقاً لأطوال موجاتها أو وفقاً لطاقتها إلى:

- الإشعاعات فوق البنفسجية-A (UV-A) التي تتراوح أطوال موجاتها ضمن المجال من 320nm حتى 400nm.
- الإشعاعات فوق البنفسجية-B (UV-B) التي تتراوح أطوال موجاتها ضمن المجال من 290nm حتى 320nm.
- الإشعاعات فوق البنفسجية-C (UV-C) التي تكون أطوال موجاتها أقل من 290nm.

بذلك يعمل الأوزون الستراتوسفيري على ترشيح الأشعة فوق البنفسجية UV-C وUV-B ذات التأثير الضار على الكائنات، بينما تستطيع أشعة UV-A العبـور إلـى التروبوسفير القريبة من سطح الأرض والتي تكون أقل خطورة من الأشعة B.

تتحول طاقة الإشعاعات فوق البنفسجية الممتصة في طبقة الستراتوسفير إلـى طاقة حرارية، التي تكون مسؤولة عن درجة الحرارة العظمى الملاحظـة علـى الحـدود الفاصلة بين طبقتي الستراتوسفير والميزوسفير (عند ارتفاعات تقدر بـِ 50km). تكـون درجة الحرارة عظمى عند الارتفاعات العليا، وليس في المناطقة التي يكـون تركيـز الأوزون الستراتوسفيري أعظمياً، لأن الأوزون يمتص بشكل طبيعي الإشعاعات فـوق البنفسجية بفعالية شديدة، وإن أكثر هذه الإشعاعات تمتص فور وصولها فـي المنـاطق العليا من الستراتوسفير حيث تنشر الحرارة، وتبقى كميات صغيرة من الإشعاعات غير الممتصة، تتابع مسيرها لتصل إلى الارتفاعات الأخفض، لتبقيها بذلك أبرد نسبياً.

يعد الأوزون من المركبات غير الثابتة نسبياً، بسبب تحولـه الـى الأوكـسجين الثنائي المفضل ترموديناميكياً:

$$2O_3 \rightarrow 3O_2 \qquad (49\text{-}3)$$

حيث يمكن أن يتفكك الأوزون بتعرضه لإشـعاعات كهراطيـسية ذات أطـوال موجية أقل من 325nm:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O\cdot \qquad (50\text{-}3)$$

تليها تفاعلات متسلسلة محصلتها:

$$O\cdot + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad (51\text{-}3)$$

يبقى تركيز الأوزون في طبقة الستراتوسفير ثابتاً، نتيجةً للتوازن بين تفـاعلات التشكل والتحطم. حيث تبلغ كمية الأوزون الداخلة في مثل هـذه التفـاعلات حـوالي 350000 طن يومياً. أي أنه يتشكل ويتحطم يومياً كمية هائلة من الأوزون. علماً أنه لا يشكل هذا الغاز إلاّ نسبة بسيطة من الغازات الموجودة في طبقة الستراتوسفير، بحيـث أنّه إذا جمع في طبقة، عند درجة الحرارة 0°C وتحت الضغط الجوي النظامي، لكانت سماكة هذه الطبقة حوالي 3 مم فقط. وقُدر التركيز الأعلى لـلأوزون ضـمن طبقـة الستراتوسفير بـِ 10 ppm.

2-4-3 إضطرابات طبقة الأوزون Ozone layer destructions

يتفكك الأوزون في الستراتوسفير بوجود عدد من الوسائط الموجودة طبيعيـاً، أو بسبب تفاعله مع بعض المركبات غير المرغوب فيها والملوثة لطبقـة الـستراتوسفير (مثل $Br, Cl, ClO, HOO^{\bullet}, HO^{\bullet}, H, NO_2, NO$)، كما يمكـن أن يتفكـك الأوزون بمجرد تلامسه لبعض السطوح، كجزيئات الوقود أو الأكاسـيد المعدنيـة أو الأمـلاح الناتجة عن احتراق وقود الصواريخ. حيث تدخل تفاعلات تحطم الأوزون بسلسلة غير منتهية من التفاعلات، فمثلاً يتفاعل جذر الهيدروكسيل الحر أو أول أوكسيد النيتروجين مع الأوزون بمجرد وجودها، وفق التفاعلات التالية:

$$O_3 + HO\cdot \rightarrow O_2 + HOO\cdot \qquad (52\text{-}3)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (53\text{-}3)$$

تعود جذور $HO\cdot$ الحرة وجزيئة أول أوكسيد النيتروجين، لتتشكل من جديد فـي الغلاف الجوي وتدخل بتفاعلات تحطم الأوزون، نتيجة تفاعل الجـذور البيروكـسيلية أوثاني أوكسيد النيتروجين مع الأوكسجين الحر:

$$HOO\cdot + O\cdot \rightarrow HO\cdot + O_2 \qquad (54\text{-}3)$$

$$NO_2 + O\cdot \rightarrow NO + O_2 \qquad (55\text{-}3)$$

يكون الأوكسجين الحر متوافراً في طبقة الستراتوسفير وذلك نتيجـةً لتفـاعلات تفكك جزيئة الأوكسجين اللازم في تفاعل تشكل جزيئة الأوزون كما وجدنا سابقاً فـي التفاعل (3-47) و(3-48).

من أكثر العناصر المؤثرة على تحطم الأوزون والمستهلكة لـــه هـــي مركبـــات الكلوروفلورو كربون (CFC)، والمعروفة بـــالفريون Freon (Chloroflorocarbon). استخدمت هذه المركبات الطيارة بكثرة في العقود الأخيرة، وذلك في مجّـــال التبريـــد، وكمحلات أو معلقات في صناعة البخاخات. إن مقاومة هذه المركبات للتفكك، الخاصة التي تجعلها غير سامة،و لكن تبقيها من ناحية أخرى لأعوام في الغلاف الجـــوي دون تحطم، وبالتالي نفاذها إلى طبقات الستراتوسفير، حيث تتفكك بتفاعلات كيميائية ضوئية وذلك بتأثير الإشعاعات فوق البنفسجية عالية الشدة:

$$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl\cdot + CClF_2\cdot \qquad (56\text{-}3)$$

يدخل جذر الكلور الناتج في سلسلة من التفاعلات، مؤدياً الى تحطم العديد مـــن جزيئات الأوزون O_3:

$$Cl\cdot + O_3 \rightarrow ClO\cdot + O_2 \qquad (57\text{-}3)$$

$$ClO\cdot + O\cdot \rightarrow Cl\cdot + O_2 \qquad (58\text{-}3)$$

إن أكثر مركبات CFC المتداولة، والتي منـــع اســـتخدامها عالميـــاً،في الوقـــت الحاضر هي CFC-11 ($CFCl_3$) وCFC-12 (CF_2Cl_2)، والتي تعد ذات ثباتية عاليـــة، حيث يبلغ عمرها في وسط من الأشعة فوق البنفسجية المركزة، حوالي 100 سنة. لهذا السبب، تمـــت الاستعاضـــة عـــن تلـــك المركبـــات بمركبـــات الهيـــدروهالوالكينات Hydrohaloalkenes والتي تحتوي على ذرة هيدروجين واحدة على الأقل (رابطـــــة C-H) والتي يمكن أن تهاجم بواسطة الجذور الهيدروكسيلة الحـــرة ·HO فـــي طبقـــة التروبوسفير (قبل أن تصل الى طبقة الستراتوسفير)، فتقلل بذلك من المركبات القـــادرة على إنتاج الكلور الذري المؤثر على طبقة الأوزون.

تؤدي الاضطرابات أو نقص تركيز الأوزون الحاصلة في طبقة الـــستراتوسفير، إلى زيادة معدل نفاذ أشعة UV-B إلى سطح الكرة الأرضية، وبالتالي إلحاق أضـــرار كبيرة في النبات والحيوان. وتؤثر تأثيراً بالغاً على البلانكتون تلك الكائنـــات البحريـــة الدقيقة التي تعد أساساً في سلسلة الغذاء المائية. كما يـــؤدي اضـــطراب الأوزون الـــى تناقص المحاصيل الزراعية وتعرض النباتات إلى أمراض مستعصية، بالإضـــافة إلـــى

تأثيره الضار على الإنسان، كارتفاع معدل سرطان الجلد الناجم عن امتــصاص أشــعة UV-B من قبل DNA الخلوي، نتيجةً للتفاعلات الكيميائية الضوئية، مما يعــدل مــن طبيعته ويفقده السيطرة على الانقسامات الخلوية.

تدعى أهم مظاهر اضطراب طبقة الأوزون، بثقب الأوزون، حيث قُدر تنــاقص مستوى الأوزون في طبقة الستراتوسفير في القطب الجنوبي بحوالي 50%. مــن أهــم دلائل هذا الاضطراب، هي ملاحظة ظاهرتي الربيع المبكر وتأخر قدوم فصل الــشتاء في السنوات الأخيرة في القطب الجنوبي. يعود سبب هذا الــنقص الخطيــر لمــستوى الأوزون إلى تأثير غاز NO_2 الذي يمكن أن يتحد مع ClO محفزاً بذلك تفاعلات تحرير الكلور الذري وبالتالي زيادة نسبة الأوزون المتفكك في تلك المنطقة.

$$ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2 \quad (59\text{-}3)$$

تصل جزيئة NO_2 إلى مياه القطب الجنوبي لتحفظ بأشكال متجمدة مختلفة (مثل $HNO_3.3H_2O$)، لتدخل بعد ذلك بتفاعلات اندماج مع الكلور. يتحرر الكلور الحر بعــد ذلك بعدة آليات، تتم في الغيوم المتجمدة (درجة حرارة أقل من −70م°)، من $ClONO_2$ أو من مركبات كلورية أخرى (HCl) بتفاعلات كيميائية ضوئية معقدة، ليــدخل نتجــة لذلك في تفاعلات اضطراب الأوزون:

$$ClONO_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HNO_3 \quad (60\text{-}3)$$

$$ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3 \quad (61\text{-}3)$$

$$HOCl + h\nu \rightarrow HO\cdot + Cl\cdot \quad (62\text{-}3)$$

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl\cdot + Cl\cdot \quad (63\text{-}3)$$

5-3 النيتروجين في الغلاف الجوي Nitrogen in the atmosphere

تبلغ نسبة غاز النيتروجين حوالي78% من حجم الغلاف الجوي، وهــي تــشكل احتياطي لا ينضب من النيتروجين. على خلاف الأوكسجين الذي من الممكن أن يتفكك بشكل كامل تقريباً إلى شكله أحادي الذرة في المناطق ذات الارتفاعــات العليــا مــن الغلاف الجوي، فإن النيتروجين الجزيئي لا يتفكك بــسهولة بتــأثير الإشــعاع فــوق البنفسجية. أي أن غاز النيتروجين (N_2) لا يتفكك في الغلاف الجوي بسرعة، لكن مــن

الممكن عند الارتفاعات العليا (أكثر من 100 Km) أن يتشكل النيتروجين الذري عند توفر طاقة كافية وبتأثير التفاعلات الكيميائية الضوئية (Photochemical reaction):

$$N_2 + h\nu \rightarrow N + N \qquad (64\text{-}3)$$

أو وفق تفاعلات أخرى كما يلي:

$$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N \qquad (65\text{-}3)$$

$$NO^+ + e^- \rightarrow N + O \qquad (66\text{-}3)$$

$$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N \qquad (67\text{-}3)$$

تعد شاردة NO^+ من الشوارد المسيطرة في طبقة الأيونوسفير (الغلاف الجوي المتشرد أعلى من 50 Km)، بالإضافة إلى شاردة N_2^+ التي تتشكل مباشرة من غاز النيتروجين بوجود الأشعة الكونية:

$$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^- \qquad (68\text{-}3)$$

وبوجود الأوكسجين الحر المتوافر في الطبقات العليا تتشكل الشاردة NO^+ :

$$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N \qquad (69\text{-}3)$$

كما يمكن أن تتشكل الشاردة NO^+ مباشرةً بتشرّد أول أوكسيد النيتروجين بوجود الأشعة الكونية:

$$NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e^- \qquad (70\text{-}3)$$

1-5-3 أكاسيد النيتروجين Nitrogen Oxides

أكاسيد النيتروجين الثلاث الأكثر مصادفةً في الغلاف الجوي، هي أوكسيد النتروز (Nitrous oxide; N_2O)، أول أوكسيد النيتروجين (Nitric Oxide; NO)، ثاني أوكسيد النيتروجين (Nitrogen Dioxide; NO_2).

1- أوكسيد النتروز N_2O: يستخدم بشكل واسع كمخدر، يعرف بالغاز المسبب للضحك، يتشكل من التفاعلات الميكروحيوية، ويتواجد بتركيز 0.3 ppm في الغلاف الجوي غير الملوث. يعد هذا الغاز غير فعال نسبياً، وبسبب تركيزه المنخفض نسبياً يكون تأثيره ضئيل على التفاعلات الكيميائية للغلاف الجوي في

الطبقات المنخفضة والقريبة من القشرة الأرضية، يتناقص تركيزه في الستراتوسفير بسبب تعرّضه لتفاعلات التفكك الضوئي.

$$N_2O + hv \rightarrow N_2 + O \qquad (71-3)$$

بالإضافة إلى تفاعلاته مع الأوكسجين الحر وفقاً لما يلي:

$$N_2O + O \rightarrow N_2 + O_2 \qquad (72-3)$$

$$N_2O + O \rightarrow 2NO \qquad (73-3)$$

تنقص هذه التفاعلات من تركيز الأوزون، بسبب استنفاذها للأوكسجين الحر المشارك بتشكيل الأوزون، وبذلك فإن تزايد تثبيت النيتروجين المترافق مع زيادة التفاعلات الميكروحيوية المشكلة لغاز النتروز تشارك باستنفاذ طبقة الأوزون.

2- أول أوكسيد النيتروجين Nitric Oxide NO عديم اللون والرائحة.

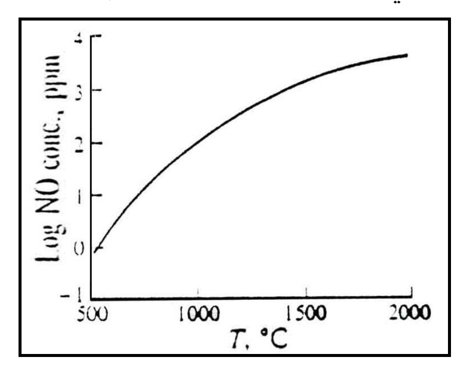
3- ثاني أوكسيد النيتروجين Nitrogen dioxide NO_2 برتقالي ذو رائحة واخذة.

تعد دراسة هذين الغازين هامة في دراسة تلوث الهواء، حيث يدعى هذين الغازين بشكل جماعي بـ NO_x، ويتشكلان في الغلاف الجوي بتراكيز ضئيلة وبشكل طبيعي أثناء العواصف الرعدية والتفاعلات الناتجة عن البرق، وتفرغ الطاقة على شكل وميض ضوئي. أو قد تتشكل نتيجة التفاعلات الحيوية، أو يدخلان عبر منابع التلوث من خلال نشاطات الإنسان الصناعية واحتراق الوقود، حيث ينتج عنه تشكل كمية من أكاسيد النيتروجين، تقدر عالمياً بحوالي 100 مليون طن سنوياً، وهي تفوق عشرات المرات الكمية المتشكلة بالتفاعلات الطبيعية. إن حصة الولايات المتحدة الأمريكية من هذا الإنتاج يقدر بحوالي 20 مليون طن سنويا، يحدث ذلك نتيجة تشكل غاز أول أوكسيد النيتروجين NO، داخل حجرة الاحتراق للمحرك الوقودي. فعند درجات حرارة مرتفعة وبوجود غازي الأوكسجين O_2 والنترجين N_2 يحدث دلخل المحركات التفاعل التالي:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \qquad (74-3)$$

تزداد سرعة هذا التفاعل بشكل حاد مع ارتفاع درجات الحرارة. يوضح الشكل (3-4) تابعية التركيز التوازني لغاز NO مع تغير درجة الحرارة في مزيج من

O_2 3% و N_2 75%، وهو التركيز الأمثل الموجود في حجرة الاحتراق للمحـــرك. إن التركيز التوازني لغاز NO عند درجة حرارة الغرفة يساوي $1.1x10^{-10}$ ppm، بينمـــا يأخذ قيماً أعلى بكثير عند درجات حرارة مرتفعة. بذلك فإنه عنـــد درجـــات الحـــرارة المرتفعة يكون التركيز التوازني لغاز NO هو المفضل بالإضافة إلى إمكانية تشكله السريع.



الشكل (3-4): تابعية إصدار غاز NO لدرجة الحرارة من المحركات الحاوية على 75% N_2 و3% O_2

تعد آلية تشكل أكاسيد النيتروجين من N_2 وO_2 خلال عمليـــة الاحتـــراق، آليـــة معقدة، وتتضمن تفكك كل من الأوكسجين والنيتروجين عند درجات حـــرارة مرتفعـــة بوجود وسيط هو السطح المعدني لخزان الاحتراق أو الفحوم الهيدروجينية (الوقود):

$$O_2 + M \rightarrow O\cdot + O\cdot + M \qquad (75\text{-}3)$$

$$N_2 + M \rightarrow N\cdot + N\cdot + M \qquad (76\text{-}3)$$

حيث M هو جسم ثالث يمـــنح الطاقـــة لجزيئـــات N_2 وO_2 لتـــستطيع تحطـــيم روابطها. تكون الطاقة اللازمة لهكذا نوع من التفاعلات مرتفعـــة نـــسبياً، وذلـــك لأن الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة بين ذرتي الأوكسجين تساوي 118 Kcal/mol والطاقـــة اللازمة لتحطيم الرابطة بين ذرتي النيتروجين تساوي 225 Kcal/mol. في حال تشكل كل من ذرات (O·) و(N·)، تدخل في تفاعلات تسلسلية لتشكيل أكاسيد النيتروجين:

$$N_2 + O\cdot \rightarrow + NO + N\cdot \qquad (77\text{-}3)$$

$$N\cdot + O_2 \rightarrow + NO + O\cdot \qquad (78\text{-}3)$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \qquad (79\text{-}3)$$

يتضمن مزيج الاحتراق العديد من الجزيئات، والتي قد تـدخل ضـمن سلـسلة التفاعلات السابقة. فمثلاً يعد جذر الأوكسجين الحر عنصراً فعالاً جداً اتجـاه الفحـوم الهيدروجينية (RH) والذي يعتمد تفاعله على سرعة الانتشار فقط، وفق التفاعل التالي:

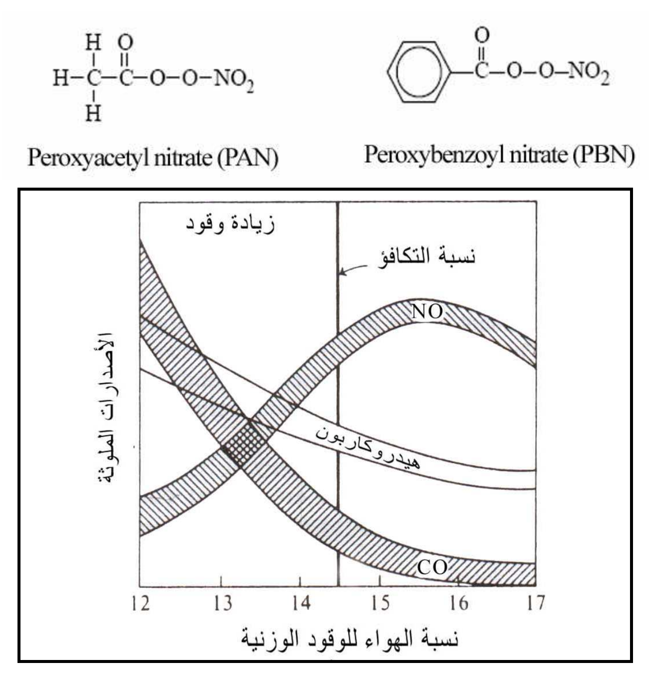
$$RH + O\cdot \rightarrow R\cdot + HO\cdot \qquad (80\text{-}3)$$

تدخل الفحوم الهيدروجينية، في التفاعل السابق، بتنافس مع تفاعـل كـل مـن الأوكسجين والنيتروجين (التفاعل 3-79)، مما يقلل من تشكيل أول أوكسيد النيتـروجين NO. بذلك فإن أي ارتفاع في نسبة الفحوم الهيدروجينية الموجودة في حجرة الاحتراق يؤدي إلى انخفاض نسبة NO المتشكل في غاز العوادم، لكن مع ارتفاع واضح في كل من غاز أول أوكسيد الكربون المنطلق وكمية الفحوم الهيدروجينية غير المحترقة فيه.

يوضح الشكل (3-5) مدى تأثير تغير النسبة هواء – وقـود علـى الانبعاثـات الغازية في عوادم المحركات الأحفورية. حيث وجد تجريبياً أن أي زيـادة فـي نـسبة الهواء الموجود في حجرة الاحتراق (نقصان كمية الوقود) يؤدي إلى التقليل من انبعاث غاز أول أوكسيد الكربون وزيادة نسبة الاحتراق الكامل للفحوم الهيدروجينية، لكن مـن جهة اخرى، تؤدي زيادة نسبة الهواء إلى ارتفاع بنـسبة انبعـاث غـاز أول أوكـسيد النيتروجين. حيث وجد أن النسبة الوزنية هواء – وقود والتي تتراوح ضـمن المجـال 14-15 تحقق تسوية مثالية وسطية لانبعاثات المحركات التـي تعتمـد علـى الوقـود الاحفوري.

3-5-2 تفاعلات أكاسيد النيتروجين في الغلاف الجوي

تحول التفاعلات الكيميائية في الغلاف الجوي أكاسيد النيتروجين إلـى حمـض الآزوت أو أملاح عضوية أو لاعضوية للنيتروجين. حيث يمكن وبوجـود المركبـات العضوية المنبعثة عن عوادم المحركات، أن تتشكل مركبات عضوية يـدخل بتركيبهـا النترات أو النتريت، مثل بيروكسي اسيتيل نتـرات Peroxyacetyl nitrate (PAN) أو مركبات مشابهة تحتوي على الزمرة $C(O)OONO_2$– مثل بيروكسي بنزويل نتـرات Peroxybenzoyl nitrate (PBN) والتي تعد من المواد المؤكسدة الناتجة عـن الجـو الملوث (سوف تدرس لاحقاً بالضباب الدخاني).

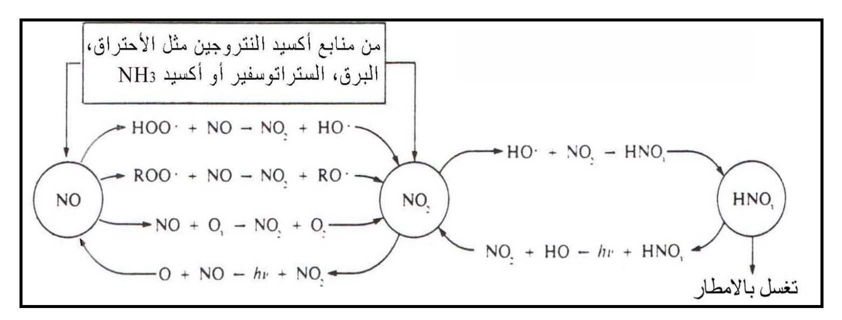


الشكل(3-5): تأثير تغير النسبة هواء –وقود على الإصدارات الملوثة لعوامل المحركات ذات الوقود الأحفورية.

أهم أكاسيد النيتروجين الفعالة والموجودة في التروبوسفير هي NO، NO_2، HNO_3، تتحول هذه الجزيئات بين بعضها وفقاً لشروط الوسط المحيط. وتتلخص هذه التحولات بالشكل التوضيحي (3-6).

بالرغم من أن أول أوكسيد النيتروجين هو الشكل الأولي لأكاسيد النيتروجين في الغلاف الجوي، إلاّ أنه يتحوّل بتأثير الأوكسجين الجوي إلى ثاني أوكسيد النيتروجين، وترتبط حركية التفاعل Reaction Kinetic بتركيز أوكسيد النيتروجين:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (81\text{-}3)$$



الشكل (3-6): التفاعلات الأساسية ما بين كل من NO، NO_2 وHNO_3 في الغلاف الجوي.

أهم تفاعلات أكسدة أول أوكسيد النيتروجين عملياً في الغـــلاف الجـــوي، هـــي تفاعله مع جذر بيروكسي آلكيل والجذور الهيدروبيروكسيلية حـــرة، التـــي تعـــد أحـــد المراحل الأساسية في تفاعلات الـــضباب الـــدخاني Smoge (ســـوف تـــدرس لاحقـــاً بالتفصيل) :

$$NO + HOO\cdot \rightarrow NO_2 + OH\cdot \qquad (82\text{-}3)$$

$$NO + ROO\cdot \rightarrow NO_2 + OR\cdot \qquad (83\text{-}3)$$

من ناحية أخرى، يعد ثاني أوكسيد النيتروجين من المركبات الفعالة جـــداً فـــي الغلاف الجوي. حيث يمتص الأشعة النافذة إلى الستراتوسفير عند قمة امتصاص فـــي المجال فوق البنفسجي والمرئي. فعند طول موجي أقل من 398 نانومتر يحدث التفاعل المفكك لجزيئة ثاني أوكسيد النيتروجين ليتشكل الأوكسجين الحر:

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \qquad (84\text{-}3)$$

يتهيّج ثاني أوكسيد النيتروجين عند الأطوال الموجية $\lambda >$ 430 n.m :

$$NO_2 + hv \rightarrow NO_2^{*} \qquad (85\text{-}3)$$

إن ميل جزيئة NO_2 للتفكك الضوئي photodissociate، واضحاً، حيث يكـــون نِصْف حياته أقصر بكثير من أيّ جزيئة جوية أخرى، في ضوء الشمس المباشر. يمكن أن يتسبب التفكك الضوئي لجزيئة ثاني أوكسيد النيتـــروجين بالتفـــاعلات اللاعـــضوية التالية، بالإضافة إلى طيف واسع من التفاعلات مع الجزيئـــات العـــضوية فـــي حـــال تواجدها:

$$O + O_2 + M(\text{third body}) \rightarrow O_3 + M \qquad (86\text{-}3)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (87\text{-}3)$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad (88\text{-}3)$$

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 \qquad (89\text{-}3)$$

$$O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M \qquad (90\text{-}3)$$

$$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5 \qquad (91\text{-}3)$$

$$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2 \qquad (92\text{-}3)$$

$$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M \qquad (93\text{-}3)$$

تعد الجزيئة N_2O_5 Dinitrogen pentoxide حمض الآزوت منـزوع المـاء، والذي يمكن أن يعود ليتشكل بتوفر جزيئة الماء بالغلاف الجوي:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \qquad (94\text{-}3)$$

يزول ثاني أوكسيد النيتروجين نهائياً من الغلاف الجوي، بتحوله إلـى حمـض الآزوت أو أملاح النيتروجين أو إلى مركبات عضوية نيتروجينية أخرى. حيث تتفاعل جزيئة ثاني أوكسيد النيتروجين مع جذور الهيدروكسيل الحرة المتوافرة فـي الغـلاف الجوي لتتشكل جزيئة حمض الآزوت:

$$HO^{\bullet} + NO_2 \rightarrow HNO_3 \qquad (95\text{-}3)$$

يمكن أن تتحطم جزيئة حمض الآزوت مجدداً بتـأثير جذور الهيدروكسيل الحـرة نفسها لتعطي ثلاثي أوكسيد النيتروجين:

$$HO^{\bullet} + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3 \qquad (96\text{-}3)$$

أو قد تعود لتتفكك بتأثير الأشعة الضوئية :

$$HNO_3 + h\upsilon \rightarrow HO^{\bullet} + NO_2 \qquad (97\text{-}3)$$

3-5-3 التأثير الضار لأكاسيد النيتروجين

يعد غاز أول أوكسيد النيتروجين، NO، أكثر سمية من ثاني أوكسيد النيتروجين، NO_2. حيث إن الآلية التي يؤثر بها أول أوكسيد النيتروجين على الإنسان تـشابه تلـك لأول أوكسيد الكربون، حيث يرتبط NO بالهيموغلوبينِ ويخفـض مـن فعاليـة نقـل الأوكسجين بالدم. ولكن بنسبة أقل، إلا أن نسبة تراكيز NO في الغلاف الجوي الملوث أقل بكثير من تلك لأول أوكسيد الكربون، وبالتالي نسبة احتمال الارتباط بالهيموغلوبين أقل بكثير.

إلا أن التعرض الحادّ والطويل نسبياً لغازات NO_2 ضار جداً بصحة الإنـسان. فعند تعرض الإنسان لزمن يتراوح بين عدة دقائق إلى حوالي الساعة، في جو يحتـوي على تراكيز من NO_2 ضمن المجال 50-100 ppm، تؤدي إلى التهاب بالنسيج الرئوي وذلك لفترة تتراوح بين 6 إلى 8 أسابيع، والتي يتعافى بعدها المريض. أمـا التعـرض

لتراكيز أعلى، 150-200ppm، يؤدي عادةً إلى التهاب القصيبات الليفيّ *bronchiolitis fibrosa*، وهي حالة تكون خطيرة، يمكن أن تكون قاتلة خلال فترة 3-5 أسابيع بعد التعرّض. أما التعرض لتراكيز أكثر من 500ppm فيؤدي إلى الموت الحتمي خلال 2–10 أيام بعد التعرض. هناك حالات تسمم كثيرة ناتجة عن تنفس الغازات الحاوية على NO_2، والناتجة عن تخمر الأعلاف الحاوية على النترات، أو الغازات الناتجة عن احتراق صفائح سيليلويد (celluloid) أو صفائح نتروسيلولوز (nitrocellulose).

بالإضافة إلى التأثير الضار على الإنسان، فيلاحظ ضرر كبير على النباتات الموجودة في المناطق المتعرضة للتلوث بالغازات الحاوية على NO_2، بشكل مباشر، أو من تعرضها للغازات الثانوية الناتجة عن وجود NO_2 في الغلاف الغازي (مثل PAN أو PBN). فتعرض النباتات إلى تراكيز لاتتجاوز عِدّة أجزاء من المليون يؤدي إلى ظهور بقع على أوراق النبات leaf spotting وتخرب النسيج النباتي. أما تأثير غاز NO على النبات فيكون أقل، فتعرض النباتات لتراكيز تتجاوز 10ppm، يؤدي إلى الإقلال فقط من عميلية التركيب الضوئي، وقد تزول هذه الظاهرة بإزالة المسبب.

هناك اهتمام واضح الآن بانبعاث غازات NO_x الناتجة عن محركات طائرات النقل فائقة السرعة supersonic transport planes، ومن محركات الصواريخ، التي يمكن أن تحفز عملية تخريب طبقة الأوزون في الستراتوسفير. وفق آلية معقدة، سوف نذكر هنا بعض الأسس الرئيسية لها:

في الطبقات العليا من الستراتوسفير وفي طبقة الميزوسفير سوف يتفكك الأوكسجين الجزيئي ضوئياً، وذلك بتأثير الإشعاعات فوق البنفسجية ذات الأطوال الموجية الأقل من 242 نانومتر:

$$O_2 + h\upsilon \rightarrow O\cdot + O\cdot \qquad (98\text{-}3)$$

في الحالة الطبيعية، وبوجود جسم ثالث ماص للطاقة، يتفاعل الأوكسجين الذري مع جزيئة أوكسجين لينتج الأوزون:

$$O_2 + O\cdot + M \rightarrow O_3 + M \qquad (99\text{-}3)$$

من الممكن أن تتحطم جزيئة الأوزون بتفاعلها مع الأوكسجين الذري لينتج أوكسجين جزيئي:

$$O_3 + O\cdot \rightarrow O_2 + O_2 \qquad (100\text{-}3)$$

أو أن تعود لتتحد مع ذرة أوكسجين ثانية لتشكل الأوكسجين الجزيئي:

$$O\cdot + O\cdot + M \rightarrow O_2 + M \qquad (101\text{-}3)$$

أما بوجود جزيئات أول أوكسيد النيتروجين، فإما أن يتم التفاعل مع جزيئة الأوزون:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (102\text{-}3)$$

أو أن تتفاعل مع الأوكسجين الذري بوجود جسم ثالث ماص للطاقة:

$$O\cdot + NO + M \rightarrow NO_2 + M \qquad (103\text{-}3)$$

يعود ثاني أوكسيد النيتروجين ليتفكك بوجود الأوكسجين الذري:

$$NO_2 + O\cdot \rightarrow NO + O_2 \qquad (104\text{-}3)$$

لينتج سلسلة من تفاعلات تشكل وتفكك NO_2 المستهلكة لجزيئات الأوزون بالإضافة للأوكسجين الذري المولد للأوزون.

كما يمكن أن ينبعث عن غازات NO_x بخار الماء، الذي يمكن أن يسرع من عملية إستنفاذ الأوزون الستراتوسفيري وفقاً للتفاعلات التالية:

$$O\cdot + H_2O \rightarrow HO\cdot + HO\cdot \qquad (105\text{-}3)$$

$$HO\cdot + O_3 \rightarrow HOO\cdot + O_2 \qquad (106\text{-}3)$$

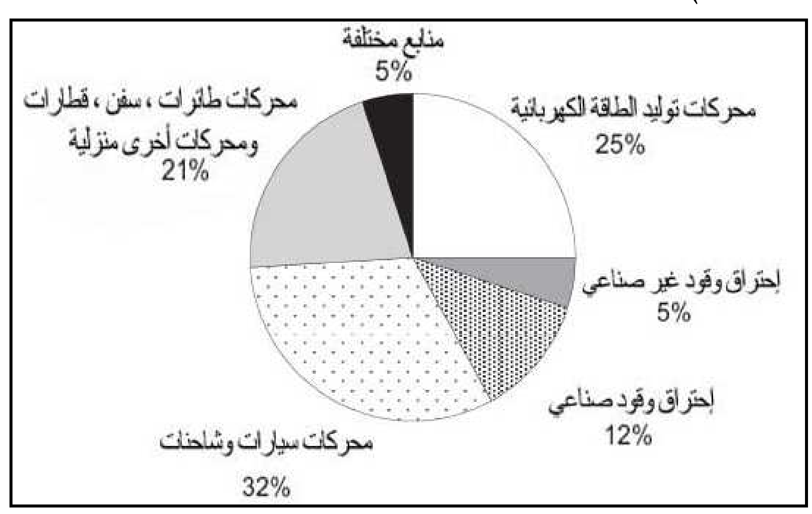
تُسبّبَ هذه الانبعاثات ضرراً أقل ممّا يمكن أن تسببه غازات الكلوروفلوروكربون Chlorofluorocarbons.

3-5-4 التحكم بانبعاث غازات NO_x

تختلف نسبة NO_x المنبعثة عن محركات الوقود وفقاً للطاقة المنتجة وكمية الوقود المستخدمة، بالإضافة إلى مدى انتشار المحركات. يلخص الشكل (3-7) أهم منابع غازات NO_x المنبعثة بفعل الإنسان. حيث نلاحظ مدى اتساع مجالات ومنابع

هذه الغازات، التي من الضروري التحكم بنسبة إصداراتها، لأن التخلّص منها لاحقاً قد يصبح صعباً أو مستحيلاً عملياً.

يتراوح مجال تركيز إصدارات غاز NO_x الناتجة عن محركات أو أفران محطات الطاقة الكهربائية ضمن المجال 50ppm-1000. كما ذكر سابقاً، إن آلية تشكل غاز NO تكون مفضلة من الناحية الحركية ومن الناحية الترموديناميكية، عند درجات الحرارة العليا، وبزيادة تركيز الأوكسجين الداخل إلى المحرك، و هما العاملين اللذين يجب أخذهما بعين الاعتبار عند أي دراسة تسعى لتَخفيض إصدارات غاز NO من انبعاثات المحطات الطاقية. يتم الحصول عملياً، على درجات حرارة لهب منخفضة بتدوير الغازات الناتجة عن العوادم وبإضافة هواء بارد أو بعض الغازات الخاملة، ولكن لسوء الحظ، تقلل هذه العملية من فعالية تحويل الطاقة. يمكن التقليل من كمية الهواء الداخل إلى المحرق، للتقليل من كميات NO_x المنبعثة في أثناء عمليات احتراق الوقود الأحفوري، ولكن من سيّئات هذه الآلية أن احتراق الوقود يكون غير كاملاً، مما يتيح المجال لانبعاث فحوم هيدروجينية غير محترقة، بالإضافة إلى تشكل هباب الفحم (سخام أو الشحار) وازدياد نسبة CO المنطلقة.



الشكل (3-7): المنابع الأساسية لانبعاث أكاسيد النيتروجين (NO_x) الناتجة بفعل الإنسان.

يمكن التغلب على هذه السيئات، بإتمام عملية الاحتراق ضمن المحرك على مرحلتين:

تتضمن المرحلة الأولى احتراق الوقود داخل حجرة الإحتراق بـــالمحرك عنـــد درجات حرارة عالية نسبياً، وبتوفر كميات أقل بقليل مـــن الكميـــة الهـــواء اللازمـــة للإحتراق (حوالي 90-95% من الكمية اللازمة للاحتراق). بذلك نضمن الحـــد الأدنـــى من كمية غاز NO المتشكل بالتقليل من كمية الأوكسجين الداخلة إلى المحرك.

أما المرحلة الثانية فتتضمن إكمال عملية احتراق الوقود عند درجـــات حـــرارة منخفضة نسبياً، بتوافر كميات فائضة من الهواء، بذلك تقلل درجات الحرارة المنخفضة من كمية أول أوكسيد الكربون المتشكلة.

إن تطبيق هذه الآلية يسهم في تخفيض مستوى انبعاثات أكاسيد النيتروجين فـــي غازات العوادم المنبعثة من بعض محطات توليد الكهرباء التـــي تعتمـــد علـــى الغـــاز الطبيعي كوقود، بنسبة تصل إلى حوالي 90%.

تظهر المحاولات الأخرى المبذولة لإزالة NO_x مـــن غـــازات العـــوادم، بعـــض المشاكل المستعصية، وذلك لضعف إنحلال غاز NO بالماء، ومن أكثر هذه المحـــاولات شيوعاً هي:

- أكسدته بوجود المحفزات أثناء خروجه من المداخن، إلى مواد أكثر انحلالاً بالماء مثل NO_2، N_2O_3، HNO_2، HNO_3، N_2O_4.
- إرجاعه إلى النيتروجين بوجود مواد مرجعة كالميتان، وباستخدام المحفزات:

$$CH_4 + 4NO \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O \qquad (107\text{-}3)$$

- امتزازه سطحياً (Sorption) بوجود مواد مازّة صلبة أو سائلة. حيث تهدف أكثر عمليات الامتزاز المستخدمة، للإزالةِ الآنيةِ لكل من أكاسيد النيتروجين وأكاسيد الكبريت. حيث يمكن استخدام محلول حمض الكبريت أو محاليل غسل تحتوي على هيدروكسيد الكالسيوم أو هيدروكسيد المغنيزيوم. إن أكثر العناصر امتزازًا أو امتصاصًا هو N_2O_3 والذي من الممكن أن يتشكل بالتفاعل التالي:

$$NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3 \qquad (108\text{-}3)$$

يمكن إدخال غاز NO_2 إلى غاز العوادم أثناء خروجه من المحرك، أو بمحاولة أكسدة NO الصادر عن المحرك إلى NO_2 وتدويره مباشرةً، ليتفاعل مع غاز NO مجدداً، ومن ثم امتزازه أو امتصاصه على سطح جسم مناسب.

5-5-3 تحديد أكاسيد النيتروجين في الغلاف الجوي

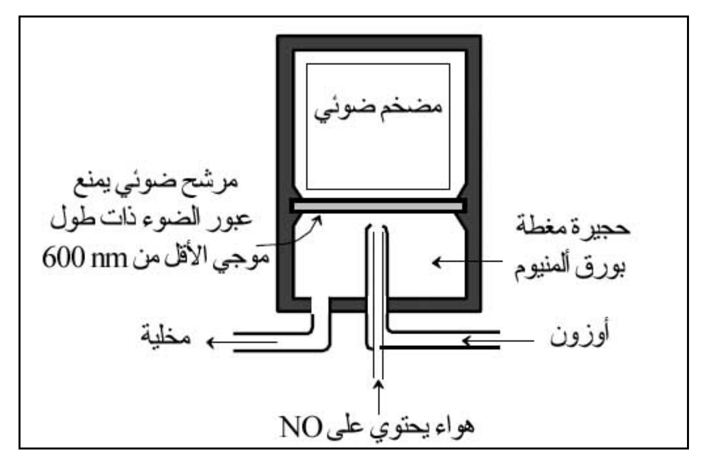
من أهم الطرائق المستخدمة لتحديد مستوى NO_x في الهواء الملوث هي الطريقة التي تعتمد على التألق الكيميائي (Chemiluminescence)، وهي إصدار أشعة ضوئية من قبل جزيئات مهيجة إلكترونياً والناتجة عن تفاعل كيميائي. ففي حال تحديد NO، يستخدم الأوزون لإنتاج جزيئات ثاني أوكسيد النيتروجين المهيجة إلكترونياً:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \qquad (109\text{-}3)$$

تفقد NO_2^* المهيجة طاقتها وتعود إلى حالة الجزيئة الأساسية Ground State، وذلك خلال إصدار ضوء ضمن المجال 600-3000 نانومتر. تقاس شدة الضوء الصادر باستخدام مضخم ضوئي (Photomultiplier)، وتعتمد شدته على كمية NO الموجود في الهواء الملوث. يوضح الشكل (3-8) جهاز التألق الكيميائي المستخدم لهذا الغرض.

إن آلية القياس السابقة تعتمد على تفاعل O_3 مع NO، ومن الضروري تحويل NO_2 إلى NO في العينة المقاسة قبل التحليل، حيث يتم ذلك بإمرار العينة على محول حراري Thermal converter. إن القياس بهذه الطريقة يعطي تركيز NO_x الكلي، أي مجموع NO وNO_2 الكلي في العينة. أما العينات التي لا يتم إمرارها على المحول الحراري فقيمتها تدل على تركيز NO فقط ويدل الفارق بين النتيجتين السابقتين على تركيز NO_2.

يمكن أن تدخل بعض مركبات النيتروجين الأخرى بتفاعلات التألق الكيميائي، وذلك من خلال تفاعلها مع الأوزون، حيث تؤدي إلى تداخلات بالتحليل لتعطي نتائج خاطئة. يدل الجهاز على كمية النيتروجين الضار والناتج عن غازات العوادم بكافة أشكاله، وهو جهاز يجب توافره في كافة المخابر التي تعنى بقياسات الهواء البيئية.



الشكل (3-8): مقياس التألق الكيميائي (Chemiluminescence) المستخدم لتحديد تركيز NO_x.

من الطرائق الأخرى المستخدمة لتحديد تراكيز أكاسيد النيتروجين هي الطريقة التي تعتمد على تطبيق تفاعل Greisse، الذي يقوم على تشكيل مركب ملحي ثنائي النيتروجين، تكون إحدى ذرات النيتروجين فيه خماسية، والأخرى ثلاثية، أي أنه ملح ديازونيوم Diazonium، ويتم ذلك وفقاً للتفاعلين التاليين:

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \qquad (110\text{-}3)$$

$$HNO_2 + H_2N - Ar + H^+ \rightarrow Ar - \underset{+}{N} \equiv N \quad + H_2O \qquad (111\text{-}3)$$

يشكل هذا الملح عند إضافة كاشف آخر (N- naphtyl-1-ethylene diamin) مركب نيتروجيني ملون، تتم معايرته بقياس شدة امتصاص اللون الناتج.

أما من أجل معايرة أول أوكسيد النيتروجين فيجب إجراء عملية أكسدة في البدء، باستعمال حمض كرومي، حيث تتحول أكاسيد النيتروجين المختلفة إلى ثاني أوكسيد النيتروجين، حيث تتم معايرته بتشكيل مركب نيتروجيني ملون كما سبق.

تجدر الإشارة إلى أنه توجد طرائق أخرى لمعايرة كل من NO و NO_2، نذكر منها على سبيل المثال، استخدام الأشعة تحت الحمراء (I.R)، والاستفادة من طيف امتصاص أول أوكسيد النيتروجين في هذا المجال. أما لمعايرة ثاني أوكسيد النيتروجين فمن الممكن الاستفادة من طيف امتصاصه في مجال الأشعة فوق البنفسجية (U.V)، بالإضافة إلى إمكانية الاستفادة من طيف امتصاصه في مجال الأشعة المرئية، مستخدمين لذالك مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometer.

6-3 غاز ثاني أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي

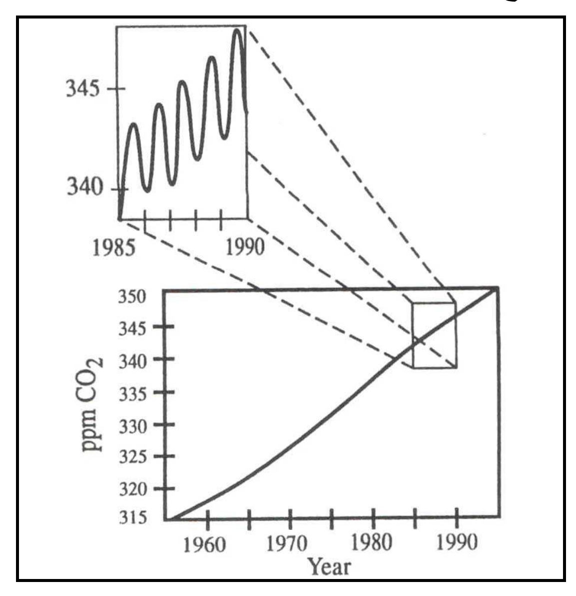
يعد غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 من الغازات الهامة في الغـــلاف الجـــوي، بالرغم من تركيزه القليل (350 ppm) وذلك لأنه يعمل مع بخار الماء وبعض عناصر الدفيئة الجوية الأخرى على امتصاص الأشعة تحت الحمراء المنعكــسة عــن الأرض، ويعيد إصدار هذه الأشعة إلى سطح الأرض ثانيةً، وبالتالي فإن أي زيادة في تركيـــزه في الغلاف الجوي، ستؤدي إلى تشكيل طبقة عازلة للحرارة حول الأرض تــشبه فـــي تأثيرها البيوت البلاستيكية الحافظة للحرارة Greenhouse effect.

بات من المعـــروف أن الاســـتهلاك اليـــومي للوقـــود الأحفـــوري أو الفحـــوم الهيدروجينية، من أهم مولدات غاز ثاني أوكسيد الكربون ضمن الغلاف الجوي، حيـــث تحدد نسبة CO_2 الجوي وفقاً لاستهلاك الوقود ووفقاً للاستهلاك والإصدار الحيوي. إن وجود دليل واضح على ارتفاع مستوى ثاني أوكسيد الكربون الجوي منذ بداية الثـــورة الصناعية في القرن الثامن عشر أصبح منبع قلق للعلماء والباحثين في المجال البيئـــي. حيث كانت أول محاولة لقياس تركيزه في الغلاف الجوي قد بدأت منذ عام 1958 وفي مناطق بعيدة عن مصادر التلوث وعلى ارتفاع يبلغ حوالي 4000 متـــر عـــن ســـطح البحر، فوق قمة جبل مونالوا في جزر هاواي الأمريكية. لقد أشارت الدراســـات إلـــى حدوث زيادة مطردة لتركيزه بمعدل تقريبي 1.7ppm سنوياً، كما أشـــارت الدراســـات أيضاً إلى تغير تركيزه وفقاً للتغير الفصلي. ففي نصف الكرة الأرضية الجنوبي، يبلـــغ أعلى تركيز لغاز ثاني أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي في شـــهر نيـــسان وأدنـــى تركيز في شهر أيلـــول، وذلـــك بـــسبب مـــا يعـــرف بتقلبـــات التركيـــب الـــضوئي Photosynthetic Pulse خاصة في الغابات.

يوضح الشكل (3-9) تغيرات تركيز غاز ثاني أوكسيد الكربون الجـــوي خـــلال العقود الأربعة الماضية بالإضافة الى تأثير التعاقب الفصلي على مستوى تركيزه. حيث تبين القياسات الحالية، أن تركيز ثاني أوكسيد الكربون الجوي قد ارتفع مـــن 316ppm في عام 1958، إلى حوالي 369 ppm في عام 1988. كما دلت القياسات ضمن جليـــد القارات القطبية، إلى تقدير كامل عن مستوى ثاني أوكسيد الكربون في الجو قبل الحقبة

الصناعية، والذي لم يتجاوز 280ppm. ونجد بذلك زيادة قدرها حوالي 90ppm أي ما يعادل زيادة قدرها 160 مليار طن من هذا الغاز (حوالي 30%). ولكي نضع هذه الزيادة في إطارها الملائم، نستطيع أن ننظر إلى التغيرات الطبيعة منذ آخر العصور الجليدية، عندما كانت درجة الحرارة أقل بكثير من الوقت الراهن، حتى فترة ما قبل الثورة الصناعية، ووفقا للأدلة المستمدة من قياسات أعماق الجليد، فإن مستوى ثاني أوكسيد الكربون الجوي في العصر الجليدي كان حوالي 200ppm مقارنة بمستواه في حقبة ما قبل الثورة الصناعية حيث بلغ 280ppm وهي زيادة تربو على 160 مليار طن، أي ما يعادل تقريباً حجم التلوث الحالي بثاني أوكسيد الكربون الذي أنتجته البشرية في الغلاف الجوي.

تتوقع الدراسات الحالية ان تتضاعف كمية غاز ثاني أوكسيد الكربون ضمن الغلاف الجوي في منتصف القرن الحادي والعشرين، وبالتالي ارتفاع متوسط درجة حرارة سطح الأرض بمعدل 1.5-4.5°C. يمكن أن يؤدي هذا التغير إلى تغيرات بيئية خطيرة غير قابلة للعكس، مثل ذوبان الجبال الثلجية القطبية وبالتالي تحرر غاز ثاني أوكسيد الكربون وارتفاع منسوب المياه.



الشكل (3-9): ارتفاع مستوى CO_2 الجوي خلال السنوات الماضية مع تقلب هذا التركيز خلال فصول السنة الواحدة.

يعد غاز ثاني أوكسيد الكربون، مقارنة بغازات الغلاف الجوي الأخــرى، مــن الغازات غير الفعالة كيميائياً، ويعود ذلك لانخفاض تركيزه وضعف فعاليتــه. وتظهــر فعاليته الوحيدة، كونه يتفكك لغاز أول أوكسيد الكربون CO عند الارتفاعــات العاليــة ضمن طبقة الستراتوسفير، حيث يتفكك ضوئياً بتأثر الأشعة فوق البنفسجية كما يلي:

$$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O \qquad (112\text{-}3)$$

3-6-1 تحديد غاز ثاني أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي

تستخدم حالياً في دراسات التلوث، طريقة آلية لتعيين تركيز غاز ثاني أوكــسيد الكربون في الهواء، ويتلخص مبدأ هذه الطريقة بالاستفادة من طيف امتــصاص هــذا الغاز في الأشعة تحت الحمراء I.R، حيث طورت أجهزة مختلفة الأنماط تعاير جميعها غاز ثاني أوكسيد الكربون في الهواء، بتعيين كمية القسم الخاص من طيــف الأشــعة تحت الحمراء الذي يمتصه ثاني أوكسيد الكربون دون الغازات الأخرى.

هناك طرق مخبرية شائعة أخرى، لمعايرة ثاني أوكسيد الكربون، تعتمــد علــى خاصة المحاليل القلوية في امتصاص هذا الغاز وتشكيل كربونات المعدن القلوي، ويتم عادة ضخ حجم معين تماماً من الهواء الذي يحتوي غاز ثاني أوكــسيد الكربــون فــي محلول ماءات الباريوم $Ba(OH)_2$ حيث تترسب كربونات الباريوم $BaCO_3$، ثــم يــتم القياس وفق إحدى الطرائق التالية:

أ- فصل الراسب المتشكل وتجفيفه ووزنه.

ب-قياس العكر المتشكل نتيجة تكون كربونات الباريوم بمقياس العكر.

ت-معايرة المقدار الفائض غير المتفاعل من ماءات الباريوم عن طريق تفاعلها مع أحد الحموض بوجود مشعر الفينول فتالين.

3-7 غاز أول أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي

يؤدي وجود غاز أول أوكسيد الكربون بكميات فائضة إلى مشاكل محلية تتمركز حول مصادر التلوث. يعرف التركيز الكلي لأول أوكسيد الكربون فــي أعــالي طبقــة التروبوسفير بالكسر المولي، ويبلغ معدل تركيزه في الغلاف الجوي حــوالي 0.1 ppm ووزنه الكلي حوالي 500 مليون طن. يتراوح معدل عمر وجوده من 36 إلى 110 ايام.

تتولد الكمية العظمى من غاز أول أوكسيد الكربون في الهواء من أكسدة الميتان بوجود الجذور الهيدروكسيلية الحرة. يبلغ تركيز الميتان في الغلاف الجوي حوالي 1.6 ppm أي أكثر بعشر مرات من تركيز غاز أول أوكسيد الكربون ولهذا فإن أي تفاعل أكسدة يتعرض له غاز الميتان سيؤدي إلى تشكيل غاز أول أوكسيد الكربون كمرحلة انتقالية، محدداً بذلك تركيز غاز CO في الغلاف الجوي. من جهة أخرى، فإن زيادة تركيز CO في الغلاف الجوي يقلل من تفاعلات أكسدة الميتان.

نلاحظ أن تحطّم الكلوروفيل (اليخضور) في فصل الخريف، يمكن أن يشكل 20% من مجموع إصدارات غاز أول أوكسيد الكربون إلى الغلاف الجوي، بينما تساهم النشاطات البشرية بحوالي 6% فقط، ويتوقع أن يكون مصدر الكمية المتبقية من بعض النباتات والكائنات البحرية والمعروفة بالسّحاريات (Siphonophore). كما يمكن أن ينطلق CO من تفكك بعض النباتات التي لاتحتوي على الكلوروفيل، ومن تفكك بعض الأحياء.

يصل تركيز غاز أول أوكسيد الكربون الصادر من محركات الوقود عند ساعات الازدحام في بعض المناطق المتمدنة إلى 50-100 ppm. ويتناسب هذا التركيز طرداً مع شدة الازدحام وعكساً مع سرعة الرياح. لذلك، يجب تركيز الاهتمام على التقليل من إنتاج غاز أول أوكسيد الكربون من المحركات.

دلت الدراسات الجارية حول إصدارات المحركات، إلى أنه عند استخدام نسبة وزن هواء: إلى وزن وقود تساوي إلى 1:16، فإنه لا يتشكل نظرياً غاز أول أوكسيد الكربون، وهذا ما يطبق في الآليات الحديثة، بالإضافة إلى أنه يتم في مداخنها مزج كمية من الهواء الخارجي مع الغازات الناتجة عن احتراق الوقود، وإمرارها على محفزات تقوم بتحويل غاز أول أوكسيد الكربون إلى غاز ثاني أوكسيد الكربون.

1-7-3 مصير غاز أول أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي

يدخل غاز أول أوكسيد الكربون كمركب أساسي في حلقة تشكل الضباب الدخاني Smog (ستدرس لاحقاً)، حيث يزول بتفاعله مع الجذور الحرة الهيدروكسيلية، والتي تمثل التفاعل الرئيس لإزالة CO من الجو.

$$CO + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H \qquad (113\text{-}3)$$

ثم يعود تشكل $HO^{\bullet}$ بأحد التفاعلات التالية:

$$O_2 + H + M \rightarrow HOO\cdot + M \qquad (114\text{-}3)$$

$$HOO\cdot + NO \rightarrow HO\cdot + NO_2 \qquad (115\text{-}3)$$

$$HOO\cdot + HOO\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (116\text{-}3)$$

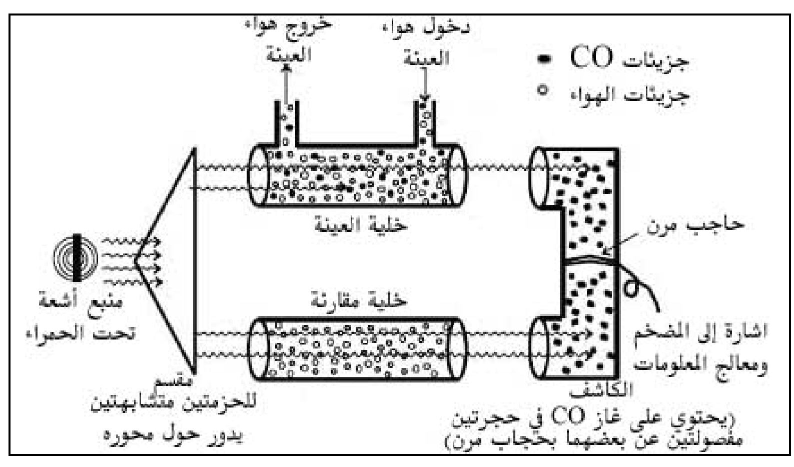
$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2HO\cdot \qquad (117\text{-}3)$$

يمكن أن يزول غاز أول أوكسيد الكربون بتأثير بعض المتعضيات الدقيقة الحية المتواجدة في التربة. حيث تبين تجريبياً أن بعض الفطريات كالبنسليوم Penicillium، وبعض البكتيريا الأخرى تستطيع استقلاب غاز أول اوكسيد الكربون.

3-7-2 معايرة غاز أول أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي

- **الطرائق الفيزيائية:** تعتمد الطرائق الفيزيائية في معايرة وتحري غاز أول أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي الملوث، على استخدام مقياس طيف الأشعة تحت الحمراء غير المشتت (nondispersive infrared spectrometry). تختلف هذه التقنية عن أجهزة مطيافية أشعة تحت الحمراء المعروفة بأن الأشعة تحت الحمراء الصادرة عن المنبع لاتكون مشتتة عبر موشور وفقاً لأطوال موجاتها. بذلك يكون الطيف غير المشتت نوعياً لقياس مادة معينة، توضع في الخلية المخصصة لها عبر مسار الأشعة (optical path). تعتمد هذه التقنية على خاصية أول أوكسيد الكربون بامتصاصه القوي للأشعة التحت حمراء عند أطوال موجية معينة. بذلك فإنه عند عبور هذه الأشعة عبر أنبوب يحتوي على أول أوكسيد الكربون، فإن كمية الأشعة الممتصة تعتمد على تركيز CO الموجودة في الأنبوب. يمثل الشكل التخطيطي (3-10) مطيافية الأشعة تحت الحمراء غير المشتت المستخدمة لتحديد تركيز CO في الغلاف الجوي الملوث. يُجعل منبع الأشعة تحت الحمراء غير المشتت والمقسم إلى حزمتين متشابهتين يدور حول محوره، وبذلك تعبر كلتا الخليتين بالتناوب (خلية المقارنة والخلية الحاوية على العينة) لتسقط بعد عبورها على الكاشف الحاوي على غاز CO والمقسم بدوره إلى حجرتين بحاجب مرن.

بذلك فإن كمية الإشعاعات الممتصة من قبل CO الموجود فـــي كـــلا الحجـــرتين تتناسب مع كمية CO الموجودة في العينة. ويؤدي اختلاف كمية الأشعة الممتـــصة بالحجرتين، إلى تسخين بسيط للهواء الموجود فيهمـــا وتحـــدّب بـــسيط للحاجـــب المنصف للحجرتين، ويتناسب مع تباين كمية CO في العينة. يوصـــل الحاجـــب المنصف بدوره إلى مضخم إشارة يكشف أي إنحناء الحاجب ويسجله. من الممكـــن باستخدام هذه الطريقة تحديد تراكيز من CO ضمن المجـــال 0-150 ppm بخطـــأ نسبي يصل إلى 5± %.



الشكل (3-10): تمثيل تخطيطي لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء غير المشتتة، والمستخدم لتحديد تركيز غاز CO في الغلاف الجوي الملوث.

- **الطرائق الكيميائية:** تعتمد هذه الطرائق في تحري ومعـــايرة غـــاز أول أوكـــسيد الكربون في الهواء على خصائصه المرجعة.

1. **إرجاع البلاديوم في وسط مائي:** يستطيع غاز أول أوكسيد الكربون بوجود الماء، إرجاع البلاديوم الموجود في كلوريد البلاديوم مثلاً إلى البلاديوم المعدني، وفقاً للنفاعل التالي:

$$PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow 2HCl + CO_2 + Pd \quad (118\text{-}3)$$

يترسب معدن البلاديوم نتيجة هذا التفاعل على شكل طبقة سوداء اللـــون. مـــن الناحية التطبيقية، تشبع قطعة من ورق الترشيح بمحلول كلوريد البلاديوم، وتعلق فـــي فضاء المكان الذي يشك بأن هواءه ملوث بغاز أول أوكسيد الكربون فإذا كان هذا الغاز

موجود فعلاً في الهواء المدروس فإنه يرجع شوارد البلاديوم في كلوريد البلاديوم إلـــى البلاديوم المعدني الذي يترسب على شكل طبقة ذات لون أسود، وتتناسب سرعة ظهور اللون الأسود مع تركيز غاز أول أوكسيد الكربون في الهواء. تمكننـــا هـــذه الطريقـــة البسيطة والسريعة من الكشف عن غاز أول أوكسيد الكربون عندما يتواجد بتركـــــيز 20 ppm في الهواء.

يمكننا تحوير هذه الطريقة باستعمال هلام السيليكا المشبع بمحلول بلاديوم بوتاسيوم ثيوسولفات Palladium potassium thiosulfate. توضع هذه المادة القابلة للإرجاع بغاز أول أوكسيد الكربون في أنبوب يضخ عبره الهواء، ويحوي الأنبوب بالإضافة إلى الهلام المشبع بالمحلول السابق، على قسم ثان من السيليكا الرطب، وقسم ثالث من هلام السيليكا المشبع بمحلول خلات الفضة، مما يحول دون تأثير الغازات الأخرى في سرعة ظهور اللون البني وشدة هذا اللون، كغاز ثاني أوكسيد النيتروجين NO_2، غاز ثاني أوكسيد الكبريت SO_2، الأمونيا وأبخرة الفحوم الهيدروجينية، بالإضافة إلى أن هلام السيليكا المشبع بخلات الفضة يحتبس غاز كبريت الهيدروجين وغاز الفوسفين PH_3.

2. **إرجاع بلاماء حمض اليود:** يمكن تحديد تركيز غاز أول أوكسيد الكربون، وذلك بإرجاعه ببلاماء حمض اليود I_2O_5 عند درجة الحرارة 80°C حيث يتحرر اليود، وفقاً للتفاعل التالي:

$$I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2 \qquad (119\text{-}3)$$

نجعل اليود المنطلق على تماس مع الكلوروفورم فيتثبت عليه، ويأخذ الكلوروفورم لوناً بنفسجياً مميزاً، ويمكننا الآن تحديد تركيز غاز أول أوكسيد الكربون في الهواء عن طريق معايرة اليود المتحرر، إما بواسطة محلول هيبوسلفيت، أو بواسطة المقياس الضوئي الطيفي.

تستطيع بعض الغازات الأخرى إرجاع بلاماء حمض اليود، كغاز كبريت الهيدروجين H_2S، غاز ثاني أوكسيد الكبريت SO_2، وبعض الفحوم الهيدروجينية

كالإيتيلين والأستيلين، لذلك يجب تخليص الهواء المدروس منها، وذلك بإمراره في محلول من ماءات البوتاسيوم.

كما تتطلب دقة النتائج مراقبة درجة الحرارة وضبطها باستمرار لتبقى مساوية 80°C لأن ارتفاع درجة الحرارة فوق هذا الحد يسمح لبلا ماء حمض اليود أن يعاني من تفاعل إرجاع ذاتي.

3. **الأكسدة بالهوبكاليت Hopcalite:** تتألف مادة الهوبكاليت من مزيج من أوكسيد المنغنيز MnO_2 بنسبة 60%، وأول أوكسيد النحاس CuO بنسبة 40%، بالإضافة إلى آثار من أول أوكسيد الكوبالت، ومن الفضة. تعتمد هذه الطريقة في معايرة غاز أول أوكسيد الكربون على أكسدته بمادة الهوبكاليت وتشكيل غاز ثاني أوكسيد الكربون، حيث يتم إمرار الهواء المدروس بعد تجريده من غاز ثاني أوكسيد الكربون على الهوبكاليت، وتتم أكسدة CO الموجود فيه إلى CO_2، ثم يتم قياس كمية CO_2 المتشكلة. يتطلب تطبيق هذه الطريقة دقة خاصة، لأن الهوبكاليت وسيط حساس تستطيع الغازات التي تنطلق من المصانع تخريبه بسهولة، لهذا السبب يجب تنقية الهواء المدروس من تلك الغازات قبل إجراء تفاعل أكسدة الهوبكاليت، وذلك بإمراره على الفحم الفعال.

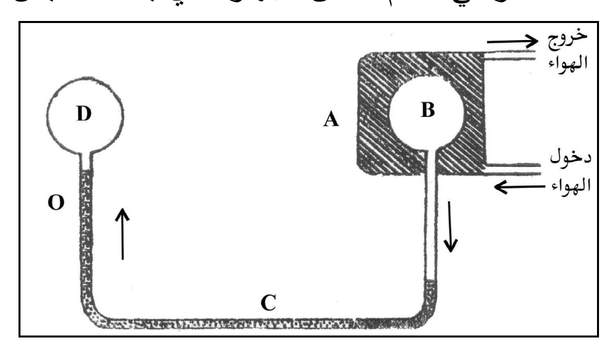
- **الطرائق الفيزيائية الكيميائية:**

1. **طريقة الاحتراق في أنبوب الكوارتز Quartz tube**: يحدد تركيز غاز أول أوكسيد الكربون في الهواء بهذه الطريقة، عن طريق احتراقه في أنبوب الكوارتز بالدرجة الحمراء، حيث يمرر الهواء المدروس بعد تجريده من غاز ثاني أوكسيد الكربون،على ماء الباريت ثم يساق هذا الهواء في أنبوب من الكوارتز، قطره يساوي 5mm ويجري تسخين مسافة 10 cm في فرن كهربائي حتى الدرجة الحمراء 850°C، فيحترق غاز أول أوكسيد الكربون الموجود في الهواء متحولاً إلى غاز ثاني أوكسيد الكربون، الذي يجمع في ماءات الباريوم حيث تتم معايرته، ومنه نحدد تركيز غاز أول أوكسيد الكربون.

2. **طريقة كواسكو Guasco:** تعتمد هذه الطريقة على قياس تركيز غاز أول أوكسيد الكربون في الهواء المجرد من غاز ثاني أوكسيد الكربون بواسطة جهاز كواسكو، الموضح في الشكل (3-11). وتعتمد على أكسدة غاز أول أوكسيد الكربون بوجود البلاتين المسامي إلى غاز ثاني أوكسيد الكربون، ويؤدي التفاعل إلى انتشار كمية من الحرارة وذلك وفقاً للمعادلة التالية:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 + Q \qquad (120\text{-}3)$$

كما هو واضح من الشكل، يتم إدخال الهواء المدروس في الحجرة A التي تحتوي على إسفنج البلاتين، حيث يتم تفاعل الأكسدة. إن الحرارة التي ترافق هذا التفاعل تنتشر في الحجرة A، وتستنفذ في تسخين الغاز الموجود في الحبابة B مما يؤدي إلى تمدده، وبالتالي انخفاض مستوى محلول أزرق الميتيلين نتيجة قوة الدفع الناجمة عن زيادة الحجم في القسم C للأنبوب المتصل بالحبابة B، بينما يؤدي إلى ارتفاع مستوى محلول أزرق الميتيلين في قسم الأنبوب C المتصل بالحبابة D. يمكن قراءة مقدار تمدد هذا الغاز في القسم D من الجهاز الذي يعمل كمقياس مدرج.



الشكل (3-11): تمثيل تخطيطي لجهاز Guasco، المستخدم لتحديد تركيز CO في الهواء.

على الرغم من بساطة تركيب هذا الجهاز وسهولة استعماله، فإن عدداً من الانتقادات يمكن ان توجه إلى الجهاز والقياسات التي تجرى بواسطته، وهي:

- حفظه باستمرار في معزل عن تغيرات درجة الحرارة.
- تعوز هذه الطريقة الدقة في ما يتعلق بغاز أول أوكسيد الكربون، ذلك أن غازي الهيدرجين والميتان وعدداً من الفحوم الهيدروجينية الغازية تكون قابلة للأكسدة.

- يبدي الجهاز حساسية خاصة نحو الرطوبة، فإذا كان إسفنج البلاتين رطباً فإن قسماً من الحرارة المنتشرة يستهلك لتسخين الماء وتحويله إلى بخار، دون أن تلعب هذه الكمية من الحرارة أي دور في تسخين الغاز للقسم B من الجهاز مما يؤدي إلى نتائج غير صحيحة.
- يستطيع غاز كبريت الهيدروجين أن يثبط عمل الوسيط (البلاتين المسامي) فيطلق الجهاز إشارة تنبيه خاطئة.

أي أن الجهاز قد يعمل خطأً في جو هواؤه غير سام، فيما يتعلق بغاز أول أوكسيد الكربون، في حين أنه قد لا يعمل في جو يحوي هواؤه مقادير سامة من ذلك الغاز. لتفادي مثل هذه المشاكل، يمكن الاستعاضة عن البلاتين المسامي بمزيج من MnO_2 و CuO (كما هو الحال عند استخدام الهوبكاليت)، وقد يستخدم أوكسيد الفناديوم لأكسدة الهيدروكربون الموجود بعينة الهواء الملوث لتحديد كميتها بنفس الوقت.

3-8 الماء في الغلاف الجوي

تتراوح نسبة بخار الماء الحجمية في الغلاف الجوي كافة ضمن المجال التقريبي 1-3%، لكن من الممكن ان يحتوي الغلاف الجوي، تبعاً للاقتراب أو البعد عن المجمعات المائية، على كميات أقل من 0.1% في المناطق الصحراوية والجافة، أو نسبة تصل إلى 5% في المناطق الساحلية. وتتناقص النسب بشكل واضح مع زيادة الارتفاع.

يمتص بخار الماء الأشعة تحت الحمراء I.R أكثر من غاز ثاني أوكسيد الكربون مما يؤثر على توازن الحرارة الأرضي. حيث يصنف بخار الماء ضمن العناصر المشاركة بالدفيئة الجوية ،حيث تعكس الغيوم الأشعة الواردة من الشمس مما يسبب تأثير مخفض لدرجة حرارة الأرض، ومن جهة أخرى، يلعب بخار الماء الموجود في الغلاف الجوي دور غطاء يحيط بالكرة الأرضية ويمتص الأشعة تحت الحمراء المنعكسة عن سطح الأرض، مما يؤدي إلى حفظ درجة الحرارة. بذلك تلعب تغيرات الأطوار المائية بين البخار والسائل والصلب دوراً هاماً في عمليات نقل الطاقة ضمن الغلاف الجوي.

يلعب بخار الماء المتكاثف على شكل قطيرات في الغلاف الجوي دوراً مساعداً كوسط محل لبعض المواد مما يظهر تأثيرها الملوث. فمثلاً، يؤدي انحلال بعض الشوارد الحمضية إلى تشكل الأمطار الحامضية، وبالتالي تآكل سطوح المعادن، بالإضافة إلى تأثيرات الضباب الملوث على النبات والصحة العامة والرؤية.

تلعب الطبقة العليا من التروبوسفير حيث درجات الحرارة المنخفضة دور حاجز يمنع تسرب الماء إلى طبقة الستراتوسفير، إلا بكميات قليلة جداً، أما المصدر الرئيسي للماء في الستراتوسفير فهو الأكسدة الضوئية للميتان التي تتم عبر عدة مراحل، وفق التفاعل الإجمالي التالي:

$$CH_4 + 2O_2 + hv \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (121\text{-}3)$$

يلعب الماء المتشكل في الستراتوسفير دوراً هاماً لتشكيل الجذور الحرة الهيدروكسيلية ضمن هذه الطبقة

$$H_2O + hv \rightarrow HO^{\bullet} + H \qquad (122\text{-}3)$$

9-3 الجسيمات في الغلاف الجوي Particles in the atmosphere

يتراوح حجم الجسيمات الدقيقة في الغلاف الجوي من 0.5 mm (حجم حبة الرمل أو الرذاذ) إلى حجم الجزيئة الذرية الأقل من 0.1μm. تكون الجسيمات على شكل أجسام منفصلة متنوعة بتركيبها الكيميائي، وتتألف إما من أطوار صلبة أو سائلة. يستخدم عادةً عدد من المصطلحات لوصف الجسيمات في الغلاف الجوي، والموضحة في الجدول (3-1). توجد الجسيمات الدقيقة بكثرة في الغلاف الجوي، ومن الممكن أن تكون مصادرها طبيعية، فمثلاً في القطب الشمالي (Arctic) والبعيد عن مصادر التلوث الصناعي يمكن أن يتأثر بالضباب السديمي القطبي (Arctic Haze)، الذي تسببه الجسيمات المحمولة جواً، لتتأثر فيه هذه المنطقة كل عام بين شهر تشرين الأول وشهر أيار.

من أكثر الأجسام الملوثة في الغلاف الجوي وضوحاً وملاحظةً هي الجسيمات. فالضباب (Aerosol) في الغلاف الجوي هي أجسام صلبة وسائلة ذات قطر أصغر من 100 μm، والتي تعد كبيرة نسبياً بالمقارنة مع الجسيمات الملوثة ذات الأبعاد التي

تتراوح ضمن المجال من 0.001 إلى 10µm، والتي توجد عموماً بشكل معلق في الغلاف الجوي بالقرب من منابع التلوث في المدن كالمنشآت الصناعية، والطرق، ومحطات توليد الكهرباء. تم وضع معايير نوعيةِ الهواء من أجل الجسيمات في الغلاف الجوي لأول مرة في تموز 1997 وذلك من قبل وكالـــة حماية البيئة الأميـــركــــية (U. S. Environmental Protection Agency) على أن لايتجاوز قطر الجسيمات المعلقة أو المتطايرة والناشئة عن الصناعة 2.5µm.

الجدول (3-1): المصطلحات المستخدمة لوصف الجسيمات في الغلاف الجوي.

الصنف		الصفات
الضباب	Aerosol	جزيئات توجد في الغلاف الجوي بحجم الغرويات
الضباب المتكاثفة	Condensation Aerosol	تتشكل من تكاثف الأبخرة أو التفاعلات الغازية
الضباب المتبعثرة	Despersion Aerosol	تتشكل من طحن المواد الصلبة أو تحويل المواد السائلة إلى رذاذ أو تبعثر الغبار
الضباب البخاري	Fog	يرمز إلى تجمع قطرات الماء
الضباب السديمي	Haze	هو ضباب يحوي جزيئات أخرى ويؤدي تشكله إلى ضعف الرؤية
الضباب الرطب	Mists	هي عبارة عن جزيئات سائلة متنوعة
الدخان	Smoke	مزيج تتشكل جزيئاته من احتراق الوقود غير الكامل

تتضمن الجسيمات الصلبة الصغيرة جداً الموجودة في الغلاف الجوي مثلاً، هباب الفحم، نوى الاحتراق والنوى الناتجة عن أملاح البحر. أما الجسيمات الأكبر فتتضمن، غبار الإسمنت، الرياح المحملة بغبار التربة، الفحم المسحوق. أما الجسيمات السائلة، فتتضمن، الضباب الرطب (Mist)، كالحبيبات الناتجة عن المطر، الضباب، والضباب الرطب المحمل بحمض الكبريت (sulfuric acid mist). منشأ الجسيمات في الغلاف الجوي مختلفة وذلك وفقاً لمنبع التلوث، حيث ينتج عن عمليات مختلفة، والتي تتراوح من طحن المواد البسيطة، كما عند تشكل الضباب المتبعثرة ذات الأحجام الأكبر من 1µm، إلى نواتج تفاعلات كيميائية أو حيوية معقدة، كما في تشكل الدخان من التفاعلات الكيميائية الناتجة عن عمليات الاحتراق أثناء ترميد النفايات، أو الحرائق، أو الأفران والمواقد.

تختلف مكونات الجسيمات الملوثة للغلاف الجوي باختلاف المنشأ، فقد تكون ناتجة عن مركبات عضوية أو لاعضوية، وبعضها يكون ذو منشأ حيوي مثل

الفيروسات، البكتيريا، الجراثيم، البويغات الجرثومية أو غبار الطلع. يكون تأثير الجسيمات، من ناحية أخرى، مختلفاً وفقاً لنوع الجسيمات المتوافرة. وقد يكون ضررها على الصحة ناشئاً عن تأثيرها المباشر أو عن ترافقها مع ملوثات أخرى. يمكن أن تتفاعل بعض المواد ذات المنشأ الحيوي على سطوح الجسيمات أو النوى (مثلاً الناتجة عن أملاح البحر) لتولد جذور حرة هالوجينية، يمكنها أن تؤثر على دورة بعض المواد في الطبيعة، كدورة الكبريت أو النيتروجين أو حتى دورة بعض المواد المؤكسدة.

يتألف الضباب (Aerosols) في أكثر الأحيان من مواد فحمية، ماء، كبريتات، نترات، أمونيا، أكاسيد معدنية، بلورات، أو سيليكون. يختلف تركب الجسيمات باختلاف حجمها، فالجسيمات الصغيرة جداً تميل لتكون حامضية ذات منشأ غازي، كتحول SO_2 إلى H_2SO_4. أما الجسيمات الكبيرة فتميل أكثرها، لتكون ذات طبيعة قلوية، لكون غالبيتها ذات منشأ ميكانيكي كطحن الصخور ذات البنية الحاوية على أكاسيد معدنية.

يتم التحري عن الجسيمات في الغلاف الجوي باستخدام الطريقة الشائعة، التي تقوم على جمع هذه الجسيمات على ورقة ترشيح، ومن ثم استخلاصها بمحلات مناسبة، وتجزئتها إلى مجموعات وفقاً لطبيعتها (معتدلة، أو حامضية أو أساسية)، ليتم كشفها والتعرف على تركيبها فيما بعد بالطرائق الكيميائية أو الفيزيائية.

1-9-3 الماء كجسيمات في الغلاف الجوي Water as particles

تعد قطيرات الماء من الجسيمات الواسعة الانتشار في الغلاف الجوي، وبالرغم من تشكلها نتيجة الظواهر الطبيعية، إلا أنها قد تصبح ذات تأثير واضح ومؤثر. من أكثر هذه الظواهر وضوحاً، هو تأثيرها على الرؤية، حملها للمواد الملوثة، وكونها محل للمواد المخرشة، خاصة نترات أو كبريتات الأمونيوم وبعض الحموض القوية. تكون هذه القطيرات ذات الحموضة العالية، ذات ضرر كبير خاصة على الجهاز التنفسي، لأنها منحلة وقادرة على النفوذ. بالإضافة إلى العوامل السابقة، يمكن أن تكون قطيرات الماء وسطاً لبعض التفاعلات الكيميائية في الغلاف الجوي. من أهم هذه التفاعلات، أكسدة جزيئات الكبريت الرباعي S(IV)، مثل $SO_{2(aq)}$ و HSO_3^- و SO_3^{2-}،

إلى حمض الكبريت وأملاح الكبريتات. ومن تفاعلات الأكسدة الهامة الأخرى داخل قطيرات الماء، أكسدة الألدهيدات إلى حموض كربوكسيلية عضوية.

تعد الجذور الهيدروكسيلية الحرة $HO^{\bullet}$، العنصر الأكثر أهمية في بدء تفاعلات الأكسدة السابقة، حيث يمكن أن تدخل إلى القطيرات المائية من الغلاف الجوي، أو تتشكل ضمن القطيرة بتفاعلات كيميائية ضوئية، أو تتولد من تفاعل الماء الأوكسجيني H_2O_2 وجذور $O_2^{-\bullet}$ الحرة، حيث تنحل من الغلاف الجوي في قطيرات الماء لتولد $HO^{\bullet}$ وفقاً للتفاعل:

$$H_2O_2 + {}^{\cdot}O_2^- \rightarrow HO^{\cdot} + O_2 + OH^- \qquad (123\text{-}3)$$

من الممكن أيضاً أن تتفاعل العديد من المواد المنحلة، بتفاعلات كيميائية ضوئية ضمن القطيرة لتشكل الجذور الهيدروكسيلية، كتفاعل الماء الأوكسجيني:

$$H_2O_{2(aq)} \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\cdot}{}_{(aq)} \qquad (124\text{-}3)$$

كما تدخل شوارد النتريت NO_2^- أو HNO_2 أو النترات NO_3^- أو الحديد الثلاثي $Fe(OH)^{2+}$ بتفاعلات كيميائية ضوئية ضمن القطيرات لتشكل جذور الهيدروكسيل الحرة، $HO^{\bullet}$. حيث لوحظ أن الأمواج فوق البنفسجية من رتبة 313 نانومتر أو الأشعة الشمسية من الممكن أن تساهم في تشكيل جذور حرة من $HO^{\bullet}$ في عينات القطيرات المائية للغيوم أو الضباب. تؤكد الدراسة أيضاً أن إتمام عملية الأكسدة لبعض المواد المنحلة داخل القطيرة المائية في الغلاف الجوي، هي عملية هامة وفي بعض الأحيان أساسية ومهيمنة تدخل من خلالها هذه الجزيئات المؤكسدة إلى القطيرات في الغلاف الجوي. حيث تعد شوارد الحديد الثلاثي المنحلة من الشوارد الهامة في كيمياء تفاعلات القطيرات المائية ضمن الغلاف الجوي. وذلك لمشاركتها بتفاعلات أكسدة شوارد أو جزيئات الكبريت ذات رقم الأكسدة الرباعي (IV) إلى السداسي (VI)، كتحويل $SO_{2(aq)}$ أو HSO_3^- أو SO_3^{2-} إلى كبريتات SO_4^{2-} أو H_2SO_4.

3-9-2 الجسيمات اللاعضوية Inorganic particles

تؤلف الأكاسيد المعدنية الجزء الأكبر من الجسيمات اللاعضوية في الغلاف الجوي، وتتشكل نتيجة الاحتراق **الكامل** لأي وقود أو أي مركب يدخل في تركيبه

معدن، وذلك مهما كانت نوع روابطه. فمثلاً، تتشكل جسيمات أوكسيد الحديد عند احتراق الفحوم الحاوية على البيريت Pyrite:

$$3FeS_2 + 8O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2 \qquad (125\text{-}3)$$

كما يتحول الڤناديوم العضوي الموجود في الوقود، إلى جسيمات من أكاسيد الڤناديوم، وجزء من كربونات الكالسيوم الموجود ضمن الرماد الناتج عن الفحوم يتحول إلى أوكسيد الكالسيوم، المنبعث إلى الغلاف الجوي عبر المداخن:

$$CaCO_3 + heat \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (126\text{-}3)$$

تتضمن الطرائق الشائعة لتشكل ذريرات أو جزيئات السحب أكسدة ثاني أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي إلى حمض الكبريت والتي تتسبب بجذب الجزيئات الشرهة للماء مشكلةً قطيرات مائية صغيرة :

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \qquad (127\text{-}3)$$

في حال توافر بعض ملوثات الهواء، كالأمونيا أو أوكسيد الكالسيوم، تتفاعل مع حمض الكبريت لتشكل أملاحاً:

$$H_2SO_{4\,(droplet)} + 2NH_{3\,(g)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4\,(droplet)} \qquad (128\text{-}3)$$

$$H_2SO_{4\,(droplet)} + CaO_{\,(s)} \rightarrow CaSO_{4\,(droplet)} + H_2O \qquad (129\text{-}3)$$

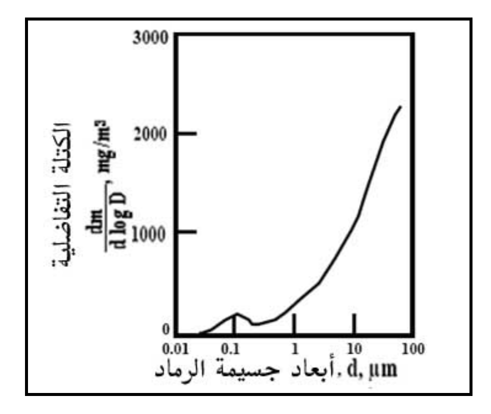
من الممكن أن يحدث خسارة لجزيئات الماء في شروط من انخفاض الرطوبة لتتشكل جسيمات صلبة. يوضح المثال السابق الطرائق المختلفة التي يتشكل من خلالها بعض الجسيمات الصلبة أو السائلة، وخاصة الصغيرة منها، في الغلاف الجوي.

إن أهم الجسيمات اللاعضوية المنتشرة في الغلاف الجوي الملوث والناتجة عن الاحتراق الكامل للوقود، هي الأكاسيد المعدنية، التي قد تدخل الغلاف الجوي بشكل رماد متطاير Fly ash. من أكثر هذه العناصر اللاعضوية الملوثة والتي أخذت حيزاً هاماً من حيث الخطورة، هي مادة الأميانت Asbestos. سوف نتطرق وبشكل موجز لأهم طرائق تشكل وخواص كل من الرماد المتطاير والأميانت.

أ- **الرماد المتطاير** Fly ash: تصنف أكثر الجسيمات اللاعضوية والمعدنية في الغلاف الجوي الملوث بالأكاسيد، إضافةً إلى مركبات ناتجة عن احتراق الوقود الحاوي

على نسب عالية من الرماد. حيث يتحول الوقود والفحوم الحجرية الحاوية في تركيبها على معادن بعد الاحتراق إلى مركبات بشكل مصهور ورماد، تتجمع في قاع الحراق، وهي لاتظهر أي خطر بالتلوث، بينما في حال تطاير هذه الجسيمات الصغيرة في الغلاف الجوي، فإنها ستكون للأسف من أكثر المواد خطراً على الصحة والرؤية، بالإضافة إلى أثارها الضارة على النبات.

يعتمد محتوى الرماد بشكل أساسي على تركيب الفحوم أو الوقود المشتق منها. حيث يتألف بشكل أساسي من أكاسيد الألمنيوم، والكالسيوم، والحديد، والسيليكون. من الممكن أن يحتوي الرماد، بالإضافة إلى ذلك، على بعض المعادن الأخرى مثل المغنزيوم، والكبريت، والتيتانيوم، والفوسفور، والبوتاسيوم والصوديوم، بالإضافة إلى عنصر الكربون، الذي يظهر بشكل هباب الفحم (الشحار)، والذي يعد عنصراً أساسياً من العناصر المؤلفة للرماد المتطاير.



الشكل (3-12): المظهر العام لحجوم جسيمات الرماد المتطاير الناتج عن المحارق المستخدمة بالصناعة.

يعد حجم جسيمات الرماد المتطاير عاملاً أساسياً من العوامل التي تتحكم بتحديد الطرائق المتبعة لإزالته من المداخن، وإمكانية دخوله إلى الجسم عبر جهاز التنفس. تدل الدراسة الحجمية للرماد المتطاير الناتج عن المحارق المستخدمة بالصناعة بدلالة الكتلة، على قمتي توزع bimodal، الشكل (3–12). تعبّر القمة الأولى عن نسبة تتراوح ما بين 1-2% من كتلة الرماد المتطاير، حيث أبعاد جسيمات الرماد لا تزيد عن 0.1µm. بالرغم من أن هذه القمة لا تعبر عن نسبة عالية من المواد، إلا أنها تتضمن الأغلبية الواسعة من عدد الجزيئات الكلي وتملك مساحة سطحية عالية. أما القمة الحجمية الثانية فتنشأ عن

عملية تكاثف الأبخرة أثناء الاحتراق والتي تحتوي على العناصر الأكثر قابليةً للتبخر مثل As، Sb، Hg، وZn. تعد الجسيمات الصغيرة من أكثر الجسيمات خطراً على البيئة المحيطة والصحة العامة والتي يصعب إزالتها من المداخن الناتجة عن المحارق المستخدمة بالصناعة، حيث يمكن أن تصل، نتيجة العوامل المناخية، إلى مسافات بعيدة دون أن تتكاثف أو تترسب، لذلك تتركز أكثر الأبحاث على التقليل من مسببات تشكلها في الصناعة.

ب- **الأميانت** Asbestos: يطلق اسم الأميانت على مجموعة فلزات السيليكا الليفية، ذات الصيغة العامة $Mg_3P(Si_2O_5)(OH)_4$. بسبب خواص الأميانت المرنة وقابليته للمزج والتشكيل بأشكال مختلفة، ومقاومته للاحتراق وعدم ناقليته للحرارة، استخدم هذا الفلز في العديد من التطبيقات الصناعية كمادة هيكلية، وفي الكوابح، والمواد العازلة، والمواد المقاومة للاحتراق، وفي بناء الأفران وصناعة البواري الإسمنتية. إحصائياً، تم في عام 1979 فقط، استخدام حوالي 560000 طن من مادة الأميانت في الولايات المتحدة الأمريكية.

يُعد الأميانت ضمن أهم الجسيمات اللاعضوية الملوثة للهواء، حيث أشارت الدراسات، إلى أن استنشاق غباره يؤدي إلى ظهور تأثيراته الملوثة على الرئتين (كالإصابة بذات الرئة pneumonia condition)، بالإضافة إلى ظهور أورام بالنسيج الرئوي وحالات من السرطان القصبي bronchogenic carcinoma عند العمال الذين يستخدمونه. ومازالت الدراسات مستمرة حتى الآن للتأكد من تأثيراته في أوساط أخرى مثل مياه الشرب والمياه الجارية.

وبسبب التحذيرات عن مضار الأميانت، تراجع الاستهلاك العالمي له، حيث أصبح استهلاكه في عام 1988، حوالي 85000 طن فقط. واتخذت وكالة حماية البيئة الأمريكية Environmental Protection Agency قراراً عام 1989 بتوقيف استخدام الأميانت، تمهيداً لمنع تداوله بشكل كامل بحلول عام 1996، إلا في الحالات الضرورية.

جـ- المعادن السامة Toxic Metals: توجد بعض المعادن، والمعروفة بخطرها على صحة الإنسان، بشكل جسيمات في الغلاف الجوي الملوث. تدعى هذه المعادن (عدا البيريليوم) بالمعادن الثقيلة. من أكثر المعادن السامة المقلقة للغلاف الجوي في المدن المزدحمة، هو الرصاص، وذلك بسبب اقترابه من التراكيز الخطرة والحرجة في الغلاف الجوي؛ ويليه خطورةً معدن الزئبق، ثم المعادن الاخرى كالبيريليوم، والكادميوم، والكروم، والفناديوم، والنيكل، وبعض أشباه المعادن مثل الزرنيخ.

- **الزئبق في الغلاف الجوي**: يشكل وجود الزئبق خطراً في الغلاف الجوي، بسبب **سميته** وسرعة تطايره، وحركيته. يرتبط الزئبق الجوي في بعض الأحيان مع الجسيمات الجوية، ويدخل في أكثر الاحيان إلى الغلاف الجوي بشكل معدن حر متطاير، نتيجة احتراق الفحم أو مركبات الكربون الأخرى، ومن البراكين. تصادف أحياناً بعض مركبات الزئبق العضوية مثل ثنائي متيل الزئبق $(CH_3)_2Hg$، وأملاح الزئبق أحادية المتيل، مثلCH_3HgBr .

يمكن أن تدخل أبخرة الزئبق إلى جسم الإنسان عن طريق التنفس، وتتنقل عبر الدمّ إلى الدماغ، حيث يمكنها أن تعبر الحاجز الدموي للدماغ، وتعيق عمليات الاستقلاب ضمن الدماغ، لتسبب الارتجاف وبعض الأمراض العصبية والنفسية مثل الخجل، الأرق Insomnia، الكآبة Depression، والعصبية Irritability. من جهة أخرى، تسبب شوارد الزئبق الثنائية خطراً على الكلية، وتعد مركبات الزئبق العضوية مثل ثنائي متيل الزئبق $(CH_3)_2Hg$ من المركبات الأكثر سميةً.

- **الرصاص في الغلاف الجوي**: استخدم في السابق البنزين الحاوي على الرصاص، وبشكل خاص رباعي اتيل الرصاص tetraethyllead، مما أدى لانبعاث جزيئات هاليد الرصاص في الهواء بكميات كبيرة. تحدث هذه العملية من تأثير إضافة كل من ثنائي كلور الايتان وثنائي برومو الايتان إلى الوقود، للتقليل من تجمع أكاسيد الرصاص ضمن المحرك، وذلك وفقاً للمعادلة التالية:

$$Pb(C_2H_5)_4 + O_2 + \text{halogenated compounds} \rightarrow CO_2 + PbCl_2 + PbClBr + PbBr_2 \quad (130\text{-}3)$$

تعد مركبات هاليد الرصاص ضمن المركبات الطيارة التي تخرج من عوادم المحركات، لتتكاثف لاحقاً مشكلة جسيمات في الغلاف الجوي. في السبعينيات من القرن الماضي، حيث كان استخدام الرصاص الملدن في ذروته، دخل إلى الغلاف الجوي حوالي 000 200 طن رصاص في الولايات المتحدة الاميركية كل عام. إلاّ أنّ التقليل من استخدام الوقود الحاوي على الرصاص عالمياً، أدّى إلى انخفاض تركيزه في الغلاف الجوي حالياً.

- **البيريليوم في الغلاف الجوي:** يستخدم فقط حوالي 350 طن من البيريليوم كل عام في الولايات المتحدة الاميركية، لأغراض محددة كتصنيع بعض الخلائط المعدنية والمستخدمة في بعض الأجهزة الكهربائية، التصنيع الإلكتروني، التجهيزات الفضائية، والمفاعلات النووية. بالرغم من ذلك، فإن نسبة وجود عنصر البيريليوم لايقارن مع نسبة انتشار المعادن الملوثة الأخرى مثل الرصاص أو الزئبق. إلا أنّ استخدامات البيريليوم في التقانات عالية الدقة، يمكن أن يصبح انتشاره أكثر في المستقبل القريب.

في المرحلة مابين عام 1940 و1950 أصبحت سمية البيريليوم ومركباته واضحة بشكل واسع، ويسمح بوجوده في الغلاف الجوي، بأقل حد ضمن جميع العناصر. تعد أحد أهم الظواهر التي ميزت البيريليوم وزادت من خطر سميته هي ظاهرة انبعاث هذا العنصر من مصابيح الفلورة التي كان يستخدم فيها مع الفوسفور كطلاء.

3-9-3 الجسيمات العضوية Organic Particles

يتشكل جزء كبير من الجسيمات العضوية نتيجة الاحتراق الداخلي ضمن المحركات والمتضمنة عمليات معقدة نسبياً، كالاصطناع عند درجات حرارة عالية نسبياً وعمليات النترجة لمركبات الوقود. كما ينتج عنها مركبات تحتوي على زمر آزوتية مختلفة وبولميرات هيدروكربونية. كما قد تحتوي الجسيمات العضوية الموجودة في الغلاف الجوي على بقايا زيوت، تستخدم بالمحركات، وعلى بعض المواد المضافة الأخرى. تدل الدراسات الكمية للجسيمات العضوية الناتجة عن الاحتراق ضمن

المحركات التي تعمل بالغازولين والشاحنات المستهلكة للديزل، على تشكل حوالي 100 مركب مختلف، من هذه المركبات، الألكانات النظامية n-alkanes، حموض عضوية n-alkanoic acid، بنزالدهيد benzaldehydes، حمض البنزويك benzoic acids، أزانفثالينات azanaphthalenes، فحوم عطرية متعددة الحلقات polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)، بالإضافة إلى فحوم عطرية متعددة الحلقات متأكسدة oxygenated PAHs، وحلقات خماسية ثلاثية التربين pentacyclic triterpanes، ومركبات عطرية رباعية الحلقات كالستيرانات steranes (حيث يعد المركبان الأخيران من المركبات متعددة الحلقات والمميزة للمواد البترولية التي تدخل ضمن غازات العوادم نتيجة احتراق الزيوت المستخدمة في المحركات).

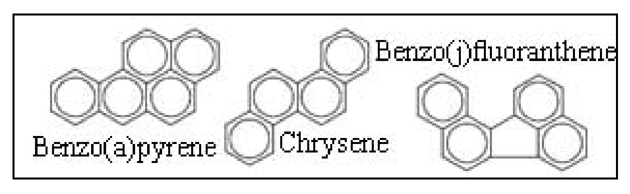
نستنتج من ذلك أن الجسيمات العضوية، يمكن أن توجد بشكل مركبات كثيرة التنوع في الغلاف الجوي، وقد تصنف ضمن عدة مجموعات، كالفحوم الهيدروجينية الأليفاتية أو المركبات الهيدروكربونية العطرية، أو مجموعات من الهيدروكربونات الأوكسجينية، وقد تصنف هذه المركبات إلى مجموعات وفقاً لطبيعتها، معتدلة، أو حامضية أو أساسية.

تتضمن المركبات المعتدلة بشكل أساسي الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية، وبالدرجة الأولى تلك الحاوية على 16 إلى 28 ذرة كربون. تعد هذه المركبات الأليفاتية بطبيعتها غير فعالة نسبياً، ولا تملك خواصاً سمية ولا تشارك بشكل فعال بتفاعلات ضمن الغلاف الجوي. من ناحية أخرى، يعد الجزء الحاوي على فحوم عطرية متعددة الحلقات (المعروفة باسم Polycyclic aromatic hydrocarbons; P.A.H)، ضمن المركبات المعتدلة والمصنفة كمواد خطرة على البيئة كونها مواد مسرطنة carcinogenic أو مواد معدلة للمورثات mutagenic، والتي تأخذ حيزاً هاماً من دراسات التلوث والتسمم البيئي. ينتج التأثير الملوث لهذه المركبات الحلقية عن قدرتها على تشكيل بعض الزمر الوظيفية نتيجة أكسدتها بالغلاف الجوي. من هذه الزمر الوظيفية، الألدهيدات Aldehydes، والكيتونات ketones، والايبوكسيدات epoxides، البيروكسيدات peroxides، الإسترات Esters، الكوينونات Quinones، واللاكتونات Lactones.

كما تتضمن الزمر العضوية الحامضية، حموض دسمة ذات سلاسل طويلة، وفينولات غير متطايرة. ومن بين الجسيمات الحامضية العضوية التي تم التحري عنها في الغلاف الجوي الملوث، حموض اللوريك lauric، ميرستيك myristic، بالمتيك palmitic، ستيريك stearic، بهنيك behenic، آوليك oleic ولينوليك linoleic. من جهة أخرى، تتألف الجسيمات العضوية الأساسية بشكل كبير من فحوم هيدروجينية ذات الحلقات غير المتجانسة والحاوية على عنصر النيتروجين Alkaline N-heterocyclic Hydrocarbons مثل الأكريدين Acridine:

أ- **الفحوم العطرية متعددة الحلقات (PAHs)** Polycyclic aromatic hydrocarbons

أخذت الفحوم العطرية المتعددة الحلقات (PAHs) حيزاً هاماً من اهتمام الباحثين في مجال البيئة الجوية وتلوثها، وذلك بسبب ما عرف عن التأثير المسرطن لبعض مركباتها. ومن أبرز هذه المركبات الحلقية هي البنزو(a) بيرين benzo(a)pyrene، بنز(a) أنثرازين benz(a)anthracene، كريزين chrysen، بنز(e) أسيفينانثريلين benz(e)acephenanthrylene، بنزو فلورانسين benzo(j)fluoranthene، والإندينول indenol. يوضح الشكل (3-13) التمثيل البنيوي لبعض مركبات PAHs:

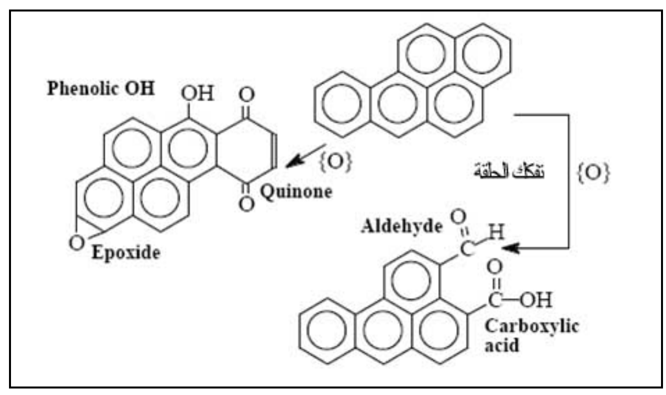


الشكل (3-13): التمثيل البنيوي لبعض مركبات PAHs.

وجدت تراكيز مرتفعة نسبياً من PAH من مرتبة 20 $\mu g/m^3$ في الغلاف الجوي خاصةً في المناطق الحضرية، والمناطق القريبة من حرائق الغابات والمروج. قد تصل تراكيز PAH إلى 100 $\mu g/m^3$ في دخان السجائر، وإلى 1000 $\mu g/m^3$ في الفحم الحجري والتي تعد بالمشاركة مع حرائق الغابات من أهم المصادر الأساسية لمتعددات الحلقات العطرية (PAHs).

إن أكثر مركبات الفحوم العطرية المتعددة الحلقات مصادفةً في الغلاف الجوي، هي جزيئه البنزوبيرين المستقلبة ضمن جسم الانسان إلى شكل يمكن أن يكون لها تأثير مسرطن.

توجد بعض هذه المركبات بشكل صلب في الغلاف الجوي، حيث تكون ممتزة على جسيمات الشحار Soot particles و ذلك نتيجة التكاثف الكبير لجسيمات PAHs الممتزة فوق بعضها البعض لتشكل الشحّار Soot. يحتوي الشحّار بشكل عام، على 1-3% هيدروجين، و 5-10% أوكسجين، حيث تأتي هذه النسبة المرتفعة للأوكسجين نتيجة مساحته السطحية المرتفعة نسبياً، مما يجعل سطح التماس مع أوكسجين الغلاف الجوي كبيراً، وبالتالي فعالية كبيرة. فمثلاً، تتحول جزيئه البنزو(a) بيرين لتختفي بعد امتزازها مباشرةً على سطح الشحار وبوجود الضوء لتنتج مركبات متأكسدة، و يساعد ذلك على إتمام عملية الأكسدة السريعة، ويساهم في ذلك العديد من العوامل كالمساحة السطحيّة الكبيرة لجسيمات الشحار، وتوافر كل من الأشعة الضوئية والأوكسجين الجوي والتحفيز من قبل الجسيمات الممتزة الأخرى. كما تتضمن نتائج الأكسدة للبنزو(a) بيرين مثلاً، الشكل (3-14)، كل من الايبوكسيدات Epoxides، والكوينون Quinone، والفينولات Phenols، والألدهيدات Aldehydes، والحموض الكربوكسيلية Carboxylic acids.



الشكل (3-14): تشكل الزمر الوظيفية المختلفة نتيجة أكسدة البنزوبيرين.

ب- اصطناع الفحوم العطرية متعددة الحلقات PAHs

يمكن لجزيئات PAHs أن تصطنع ابتداءً من الفحوم الهيدروجينية المشبعة، في شروط من جو خال من الأوكسجين. فالفحوم الهيدروجينية منخفضة الكتلة الجزيئية، كالميتان، يمكن أن تكون مواد أساسية تتشكل منها الفحوم الهيدروجينية المتعددة الحلقات، ويتم الاصطناع بمعزل عن الأوكسجين وعند درجات حرارة مرتفعة Pyrosynthesis، تزيد عن 500°C تتفكك عندها الروابط هيدروجن – كربون والروابط كربون- كربون لتتشكل جذور حرة، تدخل بتفاعلات نزع الهيدروجين واتحاد مركبات لتشكل حلقات عطرية مقاومة للتفكك الحراري. كمثال، العملية البسيطة التي تتشكل منها مثل هذه الحلقات ابتداءً من الإيتان، وينتج عنها مركبات PAHs ثابتة البنية، ويتم ذلك وفقاً للتفاعل التالي:

-H
heat
heat -H
Polycyclic aromatic hydrocarbons

يختلف ميل المركبات العضوية لتشكيل مركبات PAHs عند درجات حرارة مرتفعة، وفقاً للترتيب التالي: الحلقات العطرية > الحلقات الحاوية على رابطة ثنائية (Cycloolefins) > الألكينات الحاوية على رابطة ثنائية Olifins > ومن ثم البرافينات Paraffins. حيث أن توفر البناء الحلقي ضمن المركبات المتفككة هو باعث على تشكل المركبات PAHs، وبشكل خاص، المركبات غير المشبعة التي تكون سريعة التأثير على تفاعلات الإضافة أثناء تشكل مركبات PAH. إن المصدر الأساسي لتشكل المركبات العطرية الحلقية هو من الألكانات الموجودة في الوقود والنباتات أثناء العمليات الكيميائية مرتفعة درجة الحرارة pyrolysis، أو أثناء تفكك cracking المركبات العضوية لتشكل جزيئات أو جذور حرة أصغر وأقل استقراراً.

جـ- الجسيمات الكربونية الناتجة عن محركات الديزل Carbonaceous from Diesel Engines

تصدر محركات الديزل مستويات مرتفعة من الجسيمات الكربونية. وبالرغم من أن مقدار كبير من هذه الجسيمات لاتتجاوز أبعادها 1 μm إلا أن هذه الجسيمات توجد كتجمعات لعدّة آلاف من الجزيئات الصغيرة لتشكل عناقيد ذات أبعاد تتجاوز 30 μm. تتألف هذه الجسيمات بشكل أساسي من عنصر الكربون، وحوالي 40% من كتلتها تتألف من مركبات هيدروكربونية عضوية قابلة للاستخلاص، ومشتقات فحوم هيدروجينية تحتوي على مركبات كبريتية عضوية ومركبات نيتروجينية عضوية.

4-9-3 الجسيمات المشعة Radioactive particles

تعد معظم الجسيمات المشعة الملاحظة في الغلاف الجوي، ذات منشأ طبيعي، تأتي فعالية هذه المواد نتيجة تأثير الأشعة الكونية على الجزيئات التي تعترضها في الغلاف الجوي، لتشكل نوى مشعة Radionuclides مثل ^{7}Be، ^{10}Be، ^{14}C، ^{39}Cl، ^{3}H، ^{22}Na، ^{32}P، أو^{33}P. من أهم العناصر المشعة الأخرى الموجودة بشكل طبيعي في الغلاف الجوي هو الرادون الغازي Radon والذي ينشأ عن تفكك عنصر الراديوم النادر. من الممكن أن يدخل عنصر الرادون الغازي بأحد نظيريه المشعين، ^{222}Rn (نصف عمره 3.8 يوم) وRn^{220} (نصف عمره 54.5 ثانية). ويصدركلاهما أثناء تفككهما المتسلسل، أشعة ألفا الضارة ومن ثم لتنتهي بالرصاص. إن ناتج التفكك الأولي لعنصر الرادون الغازي هو البولونيوم بشكليه Po^{218} وPo^{216}، والتي تعد عناصر لاغازية Nongaseous تلتصق بسهولة مع الجسيمات الموجودة في الغلاف الجوي.

من أحد أهم المشاكل المتعلقة بالرادون الغازي هي النشاط الإشعاعي الناشئ عن بقايا مناجم اليورانيوم والتي كانت تستخدم في بعض المناطق كمواد مالئة، أو مضافة للتربة الزراعية، أو كأساس للبناء. حيث ينشأ عنها الرادون الغازي ضمن المنازل أو المناطق السابقة، نتيجة تفكك عنصر اليورانيوم. لوحظت هذه الظاهرة، بعد انتباه الهيئات الطبية في منطقتي غراند جنشكن، وكولورادو في الولايات المتحدة الأميركية إلى ارتفاع نسب التشوهات الولادية وحالات السرطان ضمن سكان بعض المنشآت

التي كان يستخدم كأساس لبنائها بقايا مناجم اليورانيوم، حيث تم فيما بعد قياس نشاطًا إشعاعياً عالي المستوى.

من أهم المصادر الأخرى لدخول الجسيمات المشعة إلى الغلاف الجوي، هي احتراق الفحم الحجري وأنواع أخرى من الوقود التي ينشأ عنها رماد متطاير الحاوي على بعض النوى ذات نشاط إشعاعي. فمثلاً، من الممكن أن يؤدي عدم وجود مصافي أو جهاز تحكم بالرماد المتطاير في محطات الوقود التي تعتمد على الفحم الحجري إلى دخول مستويات عليا من النوى المشعة والتي قد يصل مستوى تركيزها حتى عدة مئات من ميلي كوري Millicuries في السنة، وهي أكثر بكثير من المستوى الذي تطلقه المحطات التي تعتمد على الطاقة النووية ذاتها.

تصدر عن المحطات النووية عادة (أو المحطات التي تعتمد على الوقود النووي) عدة أنواع من العناصر ذات النشاط الإشعاعي والفعالية الكيميائية، منها غازات ^{85}Kr النادرة وذات النشاط الاشعاعي (نصف عمره 10.3 سنة)، ويمكن أن تزال من النفايات النووية، بتفاعلها مع بعض المواد الكيميائية، أو إصدار مواد تتصف بنشاطها الإشعاعي وذات نصف عمر قصير والتي من الممكن تأخير إصدارها حتى يزول تأثيرها الإشعاعي.

من ناحية أخرى تضيف الأسلحة النووية كميات كبيرة من الجسيمات المشعة إلى الغلاف الجوي. من النظائر المشعة الملاحظة في مياه الأمطار كل من ^{91}Y، ^{141}Ce، ^{144}Ce، ^{147}Nd، ^{147}Pm، ^{149}Pm، ^{151}Sm، ^{153}Sm، ^{155}Eu، ^{156}Eu، ^{89}Sr، ^{90}Sr، ^{115m}Cd، ^{129m}Te، ^{131}I، ^{132}Te، ^{140}Ba (ملاحظة: يشار بالحرف m أن المادة المشعة في طور إعادة التوزع Metastable والتي تتفكك بتأثير أشعة غاما إلى نظيرها الأكثر استقراراً). إن سرعة انتشار الجسيمات المشعة عبر الغلاف الجوي تتحدد وفقاً لحجم هذه الجزيئات.

يمكن ملاحظة كميات كبيرة ومتنوعة من نتائج تفكك العناصر المشعة في الغلاف الجوي، بسبب اختلاف ثوابت تفكك كل عنصر على حدة. كمثال، تعد حادثة تحطم واحتراق مفاعل شرنوبل النووي Chernobyl nuclear reactor في الإتحاد السوفياتي السابق، من أهم الحوادث التي نشأ عنها انتشار واسع لكميات كبيرة من

العناصر المشعة إلى المناطق الأوروبية المجاورة. كانت هذه العناصر المشعة على شكل جسيمات منتشرة في الغلاف الجوي.

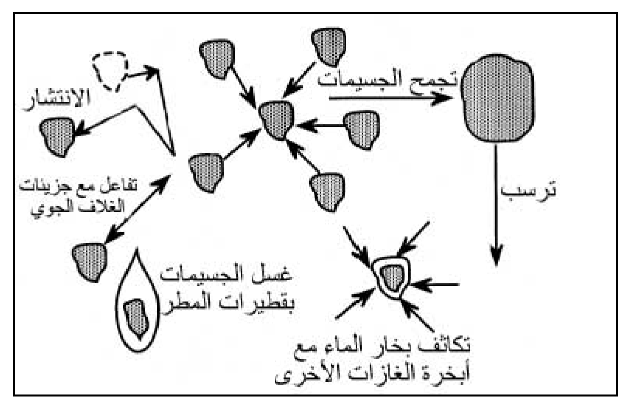
3-9-5 السلوك الفيزيائي للجسيمات في الغلاف الجوي

كما هو موضح بالشكل (3-15)، فإن الجسيمات في الغلاف الجوي تدخل بالعديد من العمليات الفيزيائية. فقد تنتشر الجسيمات المعلقة الصغيرة (Diffuse). أما الجسيمات الأكبر فقد تتجمع مع بعضها (Coagulate) لتشكل جسيمات أكبر، تترسب بشكلها الجاف بعد أن تصل إلى حجم مناسب، لتزول بذلك من الغلاف الجوي. تتضمن الطريقة الثانية، غسل الجسيمات بقطيرات المطر أوالثلج أو البرد.

تتبع نسبة ترسب الجسيمات من الغلاف الجوي (Settling rate) الحجم والكثافة هذه الجسيمات (يعبر عن الحجم عادةً بنصف القطر)، وهو عامل هام في تحديد تأثير هذه الجسيمات في الغلاف الجوي. حيث من الممكن تطبيق قانون ستوك (Stokes law) للجسيمات الكروية ذات القطر الأكبر من 1 ميكرومتر، يلخص قانون ستوك بالمعادلة:

$$\nu = \frac{gd^2\left(\rho_1 - \rho_2\right)}{18\eta}$$

حيث: ν تعبر عن سرعة الترسب (cm / sec)، g تسارع الجاذبيــة الأرضيــة (cm /sec^2)، ρ_1 كثافة الجسيمة (g /cm^3)، ρ_2 كثافة الهواء (g /cm^3)، وη اللزوجة بالبواز (Poise). يمكن أن يستخدم قانون ستوك أيضاً لحساب الأبعاد الفعالة للجسيمات غير المنتظمة، والتي تدعى حينها بأبعاد ستوك (Stokes Diameters) وهي الأبعاد ذاتها المعطاة عند ذكر قطر الجسيمات. وطالما أن كثافة الجسيمات (ρ_1) في الغلاف الجوي غير معروفة، تعطى بشكل تقليدي القيمة $1\ g/cm^3$، وقطر الجسيمة يدعى حينها بالقطر المخفض للترسبات reduced sedimentation diameter.



الشكل (3-15): العمليات التي تدخل بها الجسيمات في الغلاف الجوي

3-9-6 تأثير الجسيمات في الغلاف الجوي

تؤمن جسيمات السطح الفعال والملائم لتحفيز بعض التفاعلات غير المتجانسة التي تحدث في الغلاف الجوي. كما يمكن أن تؤمن نقاط تكاثف لأبخرة الماء الجوي، ويكون لها بذلك التأثير الواضح على ظواهر التلوث وعلى المناخ بشكل عام.

يؤثر وجود الجسيمات في الغلاف الجوي على الرؤية، حيث تؤدي الجسيمات الضبابية Aerosol إلى انعراج الأشعة الضوئية (light-scattering). يكون التأثير على إنعراج الضوء متناسباً مع أبعاد الجسيمات المعلقة في الغلاف الجوي. فإذا كانت أبعاد الجسيمات أصغر من 0.1 μm، يكون تأثيرها على الانعراج ضعيفاً، وبالتالي تأثيرها على الرؤية غير واضح. أما الضبابات التي تتراوح أبعادها في المجال بين 0.1 – 1.0μm تؤدي إلى ظاهرة التداخل الضوئي، وذلك بسبب أن أبعادها هي من مرتبة أبعاد الطول الموجي المرئي مما يؤدي إلى أثار واضحة على الانعراج، وبالتالي انخفاض وتشوش الرؤية.

ممكن أن تؤدي الجسيمات المستنشقة عبر الجهاز التنفسي إلى مشاكل صحية. فالجسيمات الكبيرة نسبياً قد تحتجز في التجويف الأنفي وفي الحلق، بينما الجسيمات الصغيرة جداً قد تَصلَ إلى الرئتين وتحتفظ هناك. يمتلك النظام التنفسي عند الإنسان، بشكل عام، آليات عديدة للتخلص من تلك الجسيمات المستنشقة، أما إذا ما وصلت تلك الجسيمات إلى الدم أو الأوعية اللمفاوية في الرئتين فإنها قد تؤدي إلى ضرر بالجهاز

التنفسي. بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تصل بعض الجسيمات المنحلة إلى بعض أعضاء الجسم الأخرى، حيث يظهر تأثيرها الضار هناك.

وجد بشكل عام، أن هناك ارتباط وثيق بين زيادةِ معدل الوفيات اليوميِ والتلوث الحاد للهواء. ولكن في مثل هذه الحالات، تكون نسبة الجسيمات المرتفعة والملوثة للغلاف الجوي مصحوبةً بتراكيز عالية من ملوثات أخرى، مثل SO_2، بذلك فإن أي استنتاج عن تلوث بمادة معينة يجب أن يكون مصطحباً بالحذر.

10-3 الكبريت في الغلاف الجوي Sulfide in the atmosphere

تتضمن دورة الكبريت في الغلاف الجوي عدة أشكال لمركبات الكبريت منها H_2S، $(CH_3)_2S$، SO_2، SO_3، SO_4^{2-}. هناك شك في ما يتعلق بمصادر، وتفاعلات، ومصير جزيئات الكبريت هذه. على الصعيد العالمي، تدخل مركبات الكبريت إلى الغلاف الجوي بشكل أساسي بتأثير الفعالية البشرية وتقدر سنوياً بحوالي 100 مليون طن من الكبريت نتيجة النشاط البشري، وبشكل أساسي SO_2، نتيجة احتراق الوقود وبقايا زيوت المحركات. حتى الوقت الحالي لاتوجد إحصائيات دقيقة عن نسبة الكبريت الذي يدخل سنوياً إلى الغلاف الجوي نتيجة الفعاليات اللابشرية Nonanthropogenic Activity، كالبراكين بشكل SO_2 وH_2S، وعلى شكل $(CH_3)_2S$ وH_2S نتيجة التفكك الحيوي للمواد العضوية وإرجاع الكبريتات. حيث يعد المصدر الطبيعي الأكبر والأساسي لتفريغ الكبريت إلى الغلاف الجوي هو ثنائي متيل كبريتيد $(CH_3)2S$، الناتج عن الفعاليات الحيوية والتفكك البيولوجي للأحياء الموجودة في البحار. تتحول أي كمية من ثنائي كبريت الهيدروجين H_2S، والتي تدخل إلى الغلاف الجوي، بشكل سريع إلى SO_2 وفقاً للتفاعل الكلي التالي:

$$H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O \qquad (130\text{-}3)$$

يبدأ هذا التفاعل بالتقاط جذر الهيدروكسيل الحر لشاردة الهيدروجين

$$H_2S + HO^{\bullet} \rightarrow HS^{\bullet} + H_2O \qquad (131\text{-}3)$$

ثم يتبع بالتفاعلين التاليين حتى تشكيل SO_2 كما يلي:

$$HS\cdot + O_2 \rightarrow HO\cdot + SO \qquad (132\text{-}3)$$

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O \qquad (133\text{-}3)$$

أما المنبع الأساسي لغاز ثاني أوكسيد الكبريت الناتج عن الفعاليات البشرية Anthropogenic هو الوقود الأحفوري، والذي يجب إزالته من الوقود بأي ثمن، لضمان مستوى مقبولاً للكبريت في الغلاف الجوي. يعد حوالي نصف الكبريت الموجود في الفحم الحجري بشكل بيريت FeS_2 ، والنصف الآخر بشكله العضوي.

يعطى تفاعل إنتاج ثاني أوكسيد الكبريت نتيجة لاحتراق البيريت بالشكل التالي:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad (134\text{-}3)$$

يتحول معظم الكبريت المنطلق إلى الغلاف الجوي إلى SO_2، ويتحول حوالي 1-2% فقط إلى SO_3. تتحول هذه الأكاسيد في الغلاف الجوي إلى شكلها النهائي بوجود الماء إلى حمض الكبريت H_2SO_4، أو أملاح الكبريتات XSO_4 خاصةً كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$، وكبريتات هيدروجين الأمونيوم NH_4HSO_4.

3-10-1 تفاعلات ثاني أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي

هناك عدة عوامل تلعب دوراً أساسياً في تفاعلات ثاني أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي، رطوبة، وكثافة الضوء، وحركة الرياح، ووجود الجسيمات وطبيعة سطحها. يترافق تلوث الهواء الشديد عادةً، بازدياد حجم الجسيمات في الغلاف الجوي وبالتالي انخفاض مستوى الرؤية. من ناحية أخرى، من المعتقد أن نتائج تفاعل ثاني أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي، تؤدي إلى تشكل بعض الجسيمات. مهما كانت الآلية المتضمنة، فإن ثاني أوكسيد الكبريت الجوي يتأكسد بالنهاية ليتحول إلى حمض الكبريت وأملاح الكبريت (بشكل أساسي كبريتات الأمونيوم أو كبريتات الهيدروجين والأمونيا). يرجح أن الكبريتات هي المسؤولة عن الجو السديمي الذي يغطي الجزء الشرقي من الولايات المتحدة الأميركية عند جميع الشروط الجوية، عدا التداخلات الناشئة عن الكتل الهوائية الآتية من القطب الشمالي في الشتاء. وبذلك فإن إمكانية الكبريتات لتحفيز التغيرات الجوية هي إمكانية كبيرة، ويجب أخذ هذا بعين الاعتبار عند التحكم بثاني أوكسيد الكبيريت.

أهم الطرائق التي يتفاعل بها غاز ثاني أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي هي:

1- التفاعلات الكيميائية الضوئية،

2- التفاعلات الكيميائية والكيميائية الضوئية،

3- التفاعلات الكيميائية في القطيرات،

4- التفاعلات على سطوح الجسيمات الصلبة.

عند دراسة هذه التفاعلات يجب الأخذ بعين الاعتبار، أن الغلاف الجوي هو نظام ذو حركية مستمرة، تتفاوت فيه درجات الحرارة، والتركيب، والرطوبة، والكثافة من منطقة إلى الأخرى، بالإضافة إلى تفاوت كثافة الأشعة الشمسية المؤثرة، بذلك يختلف التفاعل الحاصل باختلاف الشروط الجوية المحيطة، لذا سوف نشرح في الفقرة اللاحقة تأثير كل عامل من العوامل المؤثرة السابقة كل على حدة.

أ- تفاعلات SO_2 الكيميائية الضوئية

تدخل التفاعلات الكيميائية الضوئية ضمن بعض الآليات، والتي ينتج عنها أكسدة غاز ثاني أوكسيد الكبريت. لكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الأطوال الموجية الأعلى من 218 nm تعد غير كافية طاقياً لتحطيم جزيئة SO_2 ضوئياً، بذلك فإن دخول جزيئات SO_2 بتفاعل كيميائي ضوئي مباشرةً في التروبوسفير، ليس ذو أهمية وضعيف نسبياً. من ناحية أخرى، إن تفاعلات أكسدة غاز ثاني أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي بتراكيزه الكبيرة (بمرتبة جزء من مليون ppm)، والتي تعد ضارة وملوثة وهي عمليات بطيئة. ولكي يظهر تأثير التفاعلات الكيميائية الضوئية على جزيئة SO_2 في الغلاف الجوي الملوث يجب أن تدخل ملوثات أخرى في آلية التفاعل.

ب- تفاعلات SO_2 الكيميائية والكيميائية الضوئية بوجود ملوثات جوية أخرى

تزداد وبشكل كبير نسبة أكسدة غاز SO_2 في الغلاف الجوي، بوجود كل من أكاسيد النيتروجين أو الفحوم الهيدروجينية الناتجة عن الاحتراق غير الكامل لوقود المحركات، أو كلاهما. كما سنرى لاحقاً أن توافر كل من أكاسيد النيتروجين، والفحوم الهيدروجينية، والأشعة فوق البنفسجية U.V هو الشرط اللازم والأساسي لتشكل الضباب الدخاني Smog. يزداد في هذه الظروف الجوية وغير المرغوبة مستوى المواد المؤكسدة المختلفة (المؤكسدات الكيميائية الضوئية Photochemical oxidants)

والقادرة على أكسدة SO_2. فمثلاً، تتراوح نسبة أكسدة غاز ثاني أوكسيد الكبريت المنطلقة إلى الغلاف الجوي في مدينة لوس أنجلس والمعرضة للضباب الدخاني، إلـــى حوالـــي 5-10% كل ساعة.

ضمن المركبات أو المواد المؤكسدة الموجودة في الغلاف الجوي المعرضة للضباب الدخاني والتي تسبب تسريع عملية الأكسدة، يمكن أن نذكر، $HO^\bullet$، $HOO^\bullet$، O، O_3، NO_3، N_2O_5، $ROO^\bullet$، و$RO^\bullet$، حيث أن المركبين الأخيرين هما جذور حرة عضوية تحتوي على الأوكسجين.

من ناحية أخرى، وبالرغم من أن الأوزون هو عنصر أساسي في التفاعلات الكيميائية الضوئية للضباب الدخاني إلا أنه من المعتقد أن أكسدة SO2 بوجود الأوزون في طورهما الغازي هي عملية بطيئة، وتكون أسرع ضمن القطيرات. ومن أكثر تفاعلات الطور الغازي التي تؤدي إلى أكسدة SO_2 هي إضافة جذور $HO^\bullet$ الحرة، حيث يتشكل جذر حر فعال والذي يتحول في النهاية إلى شكل من أشكال الكبريتات.

$$HO^\bullet + SO_2 \rightarrow HOSO_2^\bullet \qquad (135\text{-}3)$$

جـــ- العمليات الكيميائية في القطيرات

يعتقد أن أكثر عمليات الأكسدة لغاز ثاني أوكسيد الكبريت الجوي، تحدث ضمن القطيرات المائية الجوية Water aerosol droplets. حيث تعد عملية الأكسدة الكلية لثاني أوكسيد الكبريت في الطور المائي معقدة نسبياً. ولكي تتم عملية الأكسدة ضمن القطيرات يجب أن ينتقل الغاز SO_2 والمادة المؤكسدة إلى الطور السائل في القطيرة ثم ينتشران ضمنها، تليها عملية إماهة وتشرد غاز SO_2، وبعد ذلك تتم عملية الأكسدة وفق المعادلة التالية:

$$\{O\}_{(aq)} + S_{IV\,(aq)} \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} \qquad (136\text{-}3)$$

حيث ترمز $\{O\}$ للمادة المؤكسدة مثل H_2O_2، أو $HO^\bullet$، أو O_3 ، بينما تدل S_{IV} للكبريت ضمن القطيرة السائلة إما بشكل $SO_{2(aq)}$، أو$HSO_3^-{}_{(aq)}$، أو $SO_3^{2-}{}_{(aq)}$. من الممكن أن يحدث التفاعل مع الأوكسجين المنحل وفق ما يلي:

$$1/2O_{2(aq)} + SO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H_2SO_{4(aq)} \qquad (137\text{-}3)$$

حيث تكون هذه الأكسدة بطيئة جداً في حال عدم وجود وسائط أو محفزات، بينما تكون سريعة بوجود محفزات كأملاح الحديد Fe^{3+}، والمغنزيوم Mg^{2+}، وجزيئات ثاني أوكسيد النيتروجين المنحلة ($NO_{2(aq)}$ أو HNO_3) التي تتفاعل بوجود الضوء ليعطي جذور الهيدروكسيل الحرة $HO^{\bullet}$ والتي بدورها أيضاً تؤكسد الكبريت المنحل. تزداد سرعة تفاعل الأكسدة بوجود الأمونيا أيضاً NH_3 التي تتفاعل مع ثاني أوكسيد الكبريت لتعطي شاردة كبريتيت الهدروجينية:

$$NH_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + HSO_3^- \qquad (138\text{-}3)$$

من أهم المؤكسدات الموجودة في الغلاف الجوي هو الماء الأوكسجيني H_2O_2 الذي يتفاعل مع ثاني أوكسيد الكبريت وفق التفاعل الكلي التالي

$$SO_{2(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow H_2SO_{4(aq)} \qquad (139\text{-}3)$$

يعتقد أن التفاعل السابق يتم فعلياً بين الماء الأوكسجيني وشاردة كبريتيت الهدروجينية HSO_3^-، فتتشكل شاردة فوق هيدروكسي أحادي أوكسيد الكبريتي Peroxymonosulfurous التالية $HOOSO_2^-$ كمرحلة وسطية. بشكل مغاير، يؤكسد الأوزون O3 شاردة الكبريتيت $SO_3^{2-}{}_{(aq)}$ ضمن قطيريات الماء أسرع بكثير من أكسدة شاردة $HSO_3^-{}_{(aq)}$ وجزيئة $SO_{2\,(aq)}$.

$$SO_{3(aq)}^{2-} + O_{3(aq)} \rightarrow SO_{4(aq)}^{2-} + O_2 \qquad (140\text{-}3)$$

تتأثر سرعة أكسدة جزيئات SO_2 بالأوزون وفقاً لشروط الوسط، حيث تزداد بازدياد قيمة pH المحلول، أو بوجود محفزات مثل Fe^{3+}، Mg^{2+}، $NO_{2(aq)}$، HNO_3، أو NH_3.

د- التفاعلات الكيميائية على الجسيمات الصلبة في الغلاف الجوي

تمتز سطوح الجسيمات الصلبة غاز ثاني أوكسيد الكبريت من الغلاف الجوي. حيث تلعب هذه الجسيمات بوجود الضوء، دور محفز ومركز لتجمعات النوى التي تنمو في الغلاف الجوي، معطية بالنتيجة جسيمات تختلف بتركيبها وسطحها عن الأصل. كمثال عن تلك الجسيمات الموجودة في الغلاف الجوي، الشحار، المؤلف من فحوم هيدروجينية عطرية متعددة النوى والحلقات، والذي يتشكل بالأصل من تصلب

الفحوم الهيدروجينية نتيجة الاحتراق غير الكامل للوقود. يلعب الشحار، الحاوي على نسبة مرتفعة من الزمر الوظيفية المؤكسدة دور المحفز الأساسي لتفاعلات أكسدة ثاني أوكسيد الكبريت، وذلك نظراً لوجوده بنسب مرتفعة في الغلاف الجوي الملوث. حيث تدل نتائج تحليل جسيمات الشحار الموجودة في مناطق الازدحام أو التلوث عن وجود نسب كبيرة من الكبريت.

من جهة أخرى، تلعب أكاسيد المعادن، مثل الحديد، الألمنيوم، الكالسيوم، الكروم، الرصاص، أو الفناديوم، دور محفز غير متجانس لعملية الأكسدة في الغلاف الجوي، حيث من الممكن أن يمتز ثاني أوكسيد الكبريت على سطوح هذه الأكاسيد لتكمل عملية الأكسدة. لكن المساحة السطحية الكلية لجسيمات أكاسيد المعادن والمتوافرة في الغلاف الجوي تكون منخفضة نسبياً، لذلك تكون نسبة ثاني أوكسيد الكبريت التي تتأكسد بوجود هذه الجسيمات منخفضة.

2-10-3 تأثير ثاني أوكسيد الكبريت الجوي Atmospheric sulfur dioxide

مع أن غاز ثاني أوكسيد الكبريت لايمتلك تأثيراً ساماً جداً، إلا أنه عند مستويات منخفضة يكون له تأثير على الصحة بشكل عام، وأحد العناصر الأساسية المسببة للتلوث الجوي. حيث يعد بعضهم أن تعيين تركيز هذا الغاز (أي تحليله كميائياً) في الهواء معياراً كافياً بذاته لتقدير مدى التلوث الجوي. إن تأثير غاز ثاني أوكسيد الكبريت الأساسي هو على الجهاز التنفسي، مسبباً التخرش وإضعاف مقاومة المجاري التنفسية، خاصة للأشخاص ضعيفي البنية والمصابون بالربو التحسسي حيث يؤدي إلى صعوبة التنفس، ومن الدلائل على تلوث الجو بغاز ثاني أوكسيد الكبريت هو تحريض إفراز اللعاب. إن التراكيز المسموح بها من SO_2 والتي تعد مقبولة هي من رتبة 0.6 ميلي غرام / متر مكعب من الهواء.

إن تركيزاً محدداً لغاز SO_2 في جو هواؤه نقي، يكون ذا تأثير أقل أذى بكثير فيما لو وجد هذا الغاز بالتركيز نفسه مع أدخنة و ملوثات أخرى. ذلك أن غاز ثاني أوكسيد الكبريت الذي يتثبت على جسيمات الغبار والكربون يُحفَّز في الواقع ليتحول مشكلاً حمض الكبريت الذي قد يؤثر على الحويصلات الرئوية، في حين أن ثاني

أوكسيد الكبريت الغازي، وبسبب انحلاله باللعاب الفموي، يتم طرحه، بصورة طبيعية، عند 95% من الأشخاص أصحاء البنية.

عند تراكيز مرتفعة من غاز SO_2 (أعلى من 500ppm)، يكون التأثير على الأشخاص قاتلاً، حيث تشير التجارب المخبرية إلى أن تعرض حيوانات التجربة لمستوى 5ppm لا يؤدي إلى أي ضرر. مما يشير إلى أن التأثير المباشر السام لغاز ثاني أوكسيد الكبريت يكون عند مستويات مرتفعة، إلا أن SO_2 في الغلاف الجوي يعتبر من المركبات المؤدية إلى العديد من الحوادث الخطيرة. حيث يعزى لهذا الغاز، التسبب بالتسممات الحادة التي يسببها استنشاق الضباب الدخاني Smog في المدن الكبرى. ففي كانون الأول من عام 1930 حدث انقلاب حراري في بلجيكا أدّى إلى تراكم الفضلات الغازية للمصانع ووصل تركيز SO_2 إلى 38 ppm مما أدى إلى وفاة 60 شخصاً بالاختناق ومقتل العديد من الماشية. وفي تشرين الأول من عام 1948 حدثت كارثة مشابهة في بنسلفانيا أدت إلى مرض 40% من سكان مدينة دونورا وموت 20 شخصاً، حيث كان تركيز ثاني أوكسيد الكبريت المقاس 2ppm. حادثة أخرى في لندن،عام 1952، حيث كان تركيز SO_2 فقط لايتجاوز 1.3ppm خلال خمسة أيام تصادفت مع حدوث إنقلاب حراري، أدى إلى ارتفاع عدد الوفيات ما بين 3500 – 4000 تقريباً زيادة عن معدلها الطبيعي، حيث أظهر التشريح وجود تخرشات بالجهاز التنفسي ومستويات مرتفعة من الكبريت في الجثث الميتة.

يزداد التأثير الضار لهذا الغاز عندما يتأكسد جزء منه ليتحول إلى غاز ثالث أوكسيد الكبريت SO_3 الأشد سميةً من غاز ثاني أوكسيد الكبريت، بالإضافة إلى كونه يتحول لدى تماسه مع الماء إلى حمض الكبريت الأشد تشرداً من حمض الكبريتي.

إن عملية تحول ثاني أوكسيد الكبريت إلى ثالث أوكسيد الكبريت في الجو، هي عملية معقدة وتتم وفقاً لآليتين مختلفتين:

1- تحدث الآلية الأولى نتيجة تفاعل كيميائي ضوئي Photochemical Process يتم في الطور الغازي ويكتسب بفضله غاز SO_2 كمية معينة من الطاقة تأتي نتيجة

تصادم الفوتونات في الاشعة فوق البنفسجية، وفقاً للتفاعلين اللذين يؤديان إلى تشكل ثالث أوكسيد الكبريت والاوزون:

$$SO_2 + Photon\ (U.V.) \rightarrow SO_2^{\cdot} \qquad (141\text{-}3)$$

$$SO_2^{\cdot} + SO_2 \rightarrow SO_3 + O_3 \qquad (142\text{-}3)$$

2- أما الآلية الثانية فتتلخص بالتفاعل الوساطي Catalytical Reaction الذي يتم ضمن قطيرات الطور السائل، حيث تشكل بعض أملاح الحديد والمعادن الأخرى كالمغنيز Mn والموجودة في الغبار نواة تكاثف تعمل دور الوسيط في اتمام التفاعل.

3- كما يمكن تشكل ثالث أوكسيد الكبريت في أجواء المدن، حيث تنشط حركة مرور السيارات وذلك نتيجة الأكسدة المباشرة بواسطة تفاعل تسلسلي لفوق الأكاسيد $RO_2^{\cdot}$ بدءاً من جذور عضوية، وفقاً للتفاعل التالي:

$$SO_2 + {}^{\cdot}RO_2 \rightarrow {}^{\cdot}RO + SO_3 \qquad (143\text{-}3)$$

بالإضافة إلى تأثير ثاني أوكسيد الكبريت على الصحة، فإنه يؤثر بشكل مباشر على النباتات. حيث يؤدي إلى موت خلايا الأوراق عند تعرضها لتراكيز مرتفعة، و تدعى هذه الظاهرة بنخر الأوراق Leaf necrosis، والتي يمكن تمييزها بالتلف الذي يحدث عند حواف الأوراق وعروقها. بالإضافة إلى أن تعرض النباتات الحاد لغاز ثاني أوكسيد الكبريت يؤدي إلى زوال الاخضرارChlorosis (قصر أو اصفرار للأوراق الخضراء). ويزداد خطر إصابة النباتات أثناء ضوء النهار وبازدياد الرطوبة، حيث تكون مسام الأوراق Stomata متفتحة. يؤدي تعرض المحاصيل الزراعية لمستويات منخفضة من غاز ثاني أوكسيد الكبريت لأزمنة طويلة، لانخفاض المردود خاصةً من القمح والشعير. يتحول غاز ثاني أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي إلى حمض الكبريت، بذلك فإنه في المناطق المعرضة للتلوث بكميات كبيرة من SO_2، تتخرب النباتات نتيجة التعرض لقطيرات حمض الكبريت، وذلك بظهور بقع على الأوراق في المناطق التي تسقط عليها هذه القطيرات. حيث يمكن أن تظهر أعراض التأثر بغاز SO_2 على بعض الأنواع بمجرد أن يصل تركيزه الجوي إلى حدود ضئيلة جداً (جزءاً من المليون). بعض هذه النباتات الحساسة لغاز ثاني أوكسيد الكبريت هي: نباتات

الفصيلة المظلية، والفصيلة الكستنائية، والفصيلة البقولية، والكرمة، ونباتات الفصيلة الوعائية، بالإضافة إلى بعض الأشجار المثمرة. حيث استنبط حديثاً طريقة في علم البيئة لاختبار مدى تلوث الهواء بثاني أوكسيد الكبريت، تعتمد على مدى حساسية بعض النباتات لهذا الغاز. إذ تبين أن وجود غاز ثاني أوكسيد الكبريت يصبح مبيداً لكل من الطحالب والحزاز عندما يصبح تركيزه أعلى من 0.018 جزءاً من المليون. في حين أن التركيز المميت للنباتات الوعائية يتراوح بين 0.17 و1 جزءاً من المليون.

من ناحية أخرى، أهم تأثيرات التلوث بغاز ثاني أوكسيد الكبريت، هي تدهور وتآكل الأبنية وبعض أنواع المعادن، خاصةً معدن الزنك الذي يستخدم في تغطية سطوح المنازل، من الممكن أن يتفاعل كل من الرخام، أوالحجر الكلسي، حيث تتكون فلزاتها من كربونات الكالسيوم أو الدولوميت Dolomite المكون من كربونات الكالسيوم والمغنيزبوم، والتي تتفاعل مع غاز ثاني أوكسيد الكبريت الجوي لتنتج إما مواد منحلة أو قشور ضعيفة الالتصاق على المادة الصخرية، حيث تظهر تأثيرها العكسي على بنية، وسلامة، وعمر، ومظهر البناء. وبالرغم من أن كل من SO_2 وNO_x تتفاعل مع الصخور، إلا أن التحاليل الكيميائية لقشور هذه الصخور، تبين أن غالبية الأملاح هي من أملاح الكبريت. يتفاعل الدولوميت مع غاز ثاني أوكسيد الكبريت الجوي وفقاً للتفاعل:

$$CaCO_3{\bullet}MgCO_3 + 2SO_2 + O_2 + 9H_2O \rightarrow CaSO_4{\bullet}2H_2O + MgSO_4{\bullet}7H_2O + 2CO_2 \quad (144\text{-}3)$$

أخيراً، لا بد من الإشارة إلى أن ارتفاع تركيز ثاني أوكسيد الكبريت في الهواء، يؤدي إلى زيادة حموضة ماء المطر، وبالتالي حموضة المياه الجارية والبحيرات والتربة. تدعى هذه الظاهرة بالأمطار الحامضية، والتي ينتج عنها نقص في إنتاج الثروة السمكية، وإلى حد ما التقليل من نمو الغابات (خصص لها حيزاً واسعاً بمفردات هذا الكتاب).

3-10-3 مصادر SO_2 في الغلاف الجوي SO₂ resourse in the atmosphere

يرتبط تركيز ثاني أوكسيد الكبريت الجوي، بنسبة الكبريت الموجود في المحروقات المستخدمة. تحتوي بعض أنواع الفحوم في تركيبها على 1% من الكبريت، وعند احتراقها يتحول حوالي 20% من هذا الكبريت إلى كبريتات وحوالي 80% إلى

غاز ثاني أوكسيد الكبريت، وبذلك يؤدي احتراق طن من هذا الفحم إلى انطلاق 160غ من ثاني أوكسيد الكبريت، والتي تكفي لتلويث 150000 متر مكعب من الهواء.

يحتوي المازوت والفيول، على تراكيز متباينة من الكبريت ويعود هذا لمنشئه أو اسلوب استخلاصه، حيث يحتوي على حوالي 0.5%، أقل ما يمكن، من وزنه كبريت. أما زيوت الوقود الخفيف فتحتوي على الأقل 1.8% من الكبريت، وزيوت الوقود الثقيلة على ٣% كحد أدنى. أما الغاز المنزلي، ووفقاً لعمليات التنقية التي يخضع لها، يكون خالياً تقريباً من الكبريت.

من جهة أخرى، فإن البنزين يحتوي على آثار قليلة من الكبريت وذلك تماشياً مع القواعد الصارمة والموضوعة بدقة للتقليل من التلوث، نتيجة استخدامه الواسع في وقود الآليات.

4-10-3 إزالة ثاني أوكسيد الكبريت Sulfur dioxide removal

استخدمت العديد من الطرائق لإزالة الكبريت وغاز ثاني أوكسيد الكبريت من الوقود، وذلك قبل عملية الاحتراق ومن غازات نواتج الاحتراق، حيث تم التركيز على الفحم الحجري كونه المصدر الأساسي للتلوث بثاني أوكسيد الكبريت. يمكن استخدام طرائق الفصل الفيزيائية أو الكيميائية لإزالة الكبريت من الفحم الحجري.

من الطرائق الشائعة والتي كانت تسخدم لإزالة غاز ثاني أوكسيد الكبريت ضمن حجرة الاحتراق، هي استخدام ما يدعى بسرير الاحتراق المتدفق Fluidized bed Combustion. تتضمن هذه العملية احتراق حبيبات الفحم ضمن سرير يحتوي على حبيبات ناعمة من الحجر الكلسي Limestone أو الدولوميت Dolomite والتي تبقى بحالة تدفق مستمر وذلك بواسطة تيار دافع من الهواء داخل المحرق. حيث يحترق الحجر الكلسي ليشكل أوكسيد الكالسيوم الذي يمتص ثاني SO_2 المنطلق مباشرة من الوقود:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (145\text{-}3)$$

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3 \quad (146\text{-}3)$$

يتأكسد كبريتيت الكالسيوم مباشرةً ليشكل كبريتات الكالسيوم CaSO4. أما في حال استخدام الدولوميت، يحدث التفاعل التالي:

$$CaCO_3.MgCO_3+SO_2+1/2O_2 \rightarrow CaSO_4+MgO+2CO_2 \qquad (147\text{-}3)$$

تصنف هذه الطريقة ضمن الطرائق الجافة في إزالة SO_2، والتي كانت تطبق بنجاح محدود. حيث كان يضاف الحجر الكلسي أو الدولوميت إلى داخل حجرة الاحتراق، وتتبع هذه العملية بعملية معالجة لاسترجاع كل من الحجر الكلسي الجاف، والكبريتيت، والكبريتات. من سيئات هذه الطريقة أيضاً أن مردودها ضعيف (حوالي 50%)، بالإضافة إلى أنها تولد كميات كبيرة من الفضلات الصلبة التي يجب التخلص منها أو معالجتها.

بالإضافة إلى هذه الطريقة هناك طرائق تصنف ضمن الطرائق الرطبة، الجدول (3-2)، والتي تعتمد على إمرار الغاز الناتج عن الاحتراق والحاوي على غاز ثاني أوكسيد الكبريت على أحواض تساهم في تحويله إلى مركبات أخرى صلبة.

تتضمن الطريقة الأولى والثانية (المذكورة في الجدول التالي)، عمليات معالجة ينتج عنها كميات كبيرة من النفايات، بينما ينتج عن الطرائق اللاحقة بعض مركبات الكبريت الممكن معالجتها لاسترجاع المركبات المضافة. كانت هذه الطرائق هي الشائعة حتى أواخر عام 1960 أثناء استخدام الفحوم الحجرية كوقود.

تتضمن عملية الإزالة باستخدام الحجر الكلسي المطفأ، تفاعلات حمض أساس مع SO_2. ففي البداية، يحدث توازن بين غاز ثاني أوكسيد الكبريت والكمية المنحلة منه، وفقاً لقانون هنري:

$$SO_2(g) \leftrightarrow SO_{2(aq)} \qquad (147\text{-}3)$$

حيث يعطى قانون هنري لهذا النوع من التوازن بالشكل :

$$[SO_{2(aq)}] = K \times PSO_2$$

حيث $[SO_{2\,(aq)}]$ هو تركيز جزيئات ثاني أوكسيد الكبريت المنحل، K هو ثابت قانون هنري لغاز SO_2 وP_{SO2} الضغط الجزئي لغاز SO_2.

من الملاحظ أن تفاعل الانحلال ينزاح إلى اليمين وفقاً للتفاعلات التالية:

$$H_2O + SO_{2(aq)} \leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \qquad (148\text{-}3)$$

$$HSO_3^- \leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-} \qquad (149\text{-}3)$$

الجدول (3-2): أهم الطرائق الرطبة المستخدمة لإزالة غاز ثاني أوكسيد الكبريت

الطريقة والتفاعل الكيميائي	الميزات والمساوئ
– استخدام الكلس المطفأ $Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$	– تتطلب كمية كبيرة 200 Kg من الكلس لكل طن من الفحم الحجري بالإضافة إلى إنتاج كمية كبيرة من الفضلات
– استخدام الحجر الكلسي المطفأ $CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2$	– تحتاج إلى قيمة pH أخفض من الكلس المطفأ ولكنها أقل فعالية
– استخدام أوكسيد المغنزيوم المطفأ $Mg(OH)_2 + SO_2 \rightarrow MgSO_3 + H_2O$	– من الممكن استرجاع أوكسيد المغنزيوم باتباع طرق معينة خارج المفاعل.
– استخدام هيدروكسيدات المضاعفة $2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$ $Ca(OH)_2 + Na_2SO_3 \rightarrow CaSO_{3(S)} + 2NaOH$	يتم استرجاع هيدروكسيد الصوديوم غالي الثمن باستخدام الكلس رخيص الثمن.

في حال وجود كربونات الكالسيوم المطفأ، يتم استهلاك شوارد الهيدروجين وفقاً للمعادلة التالية:

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \qquad (150\text{-}3)$$

و التي ينتج عنها زيادة بامتصاص جزيئات CO_2 الناتجة عن الاحتراق:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (151\text{-}3)$$

تتفاعل بشكل عام شوارد الكبريتيت وشوارد الكالسيوم لتشكل كبريتيت الكالسيوم قليلة الانحلال:

$$Ca^{2+} + SO_3^{2-} + 1/2H_2O \leftrightarrow CaSO_3 \bullet 1/2H_2O_{(s)} \qquad (152\text{-}3)$$

يساعد التفاعل الأخير على انزياح التفاعلين (149-148) إلى اليمين مما يساهم بارتفاع الحموضة وأكسدة شوارد الكبريتيت إلى الكبريتات:

$$SO_3^{2-} + 1/2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} \qquad (153\text{-}3)$$

والتي تتبع بتفاعل شوارد الكبريتات مع شوارد الكالسيوم لتشكل الجبس (Gypsum):

$$Ca^{2+} + SO_4{}^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)} \qquad (154\text{-}3)$$

يعد التفاعل الأخير، في المحارق الكبيرة الصناعية، من التفاعلات غير المرغوب بها، لما يسببه من مشاكل، كالتكلسات وتآكل جدران المحارق، بالإضافة إلى ما ينشأ عنه من طرح المخلفات، حيث يحتاج كل 5 طن من الوقود الأحفوري إلى 1 طن من الحجر الكلسي. يتم عادة التخلص من هذه النفايات بطرحها في البحيرات أو أحواض خاصة، حيث تصبح مياه البحيرات محملة بأملاح مختلفة، ككبريتات الكالسيوم، والتي تعد ضمن الأملاح المتسببة بعدم استقرار الاوساط المائية.

السؤال الذي يطرح نفسه الآن، هل هناك إمكانية لطرائق معالجة، أو آلية لاسترجاع عنصر الكبريت وإعادة تدويره بشكل نافع عوضاً عن التخلص منه والتسبب بالتلوث؟ كان هذا السؤال يتردد دائماً إلى أذهان العلماء وذلك منذ بداية الثورة الصناعية وتزايد استهلاك الوقود الأحفوري.

إن مشكلة التخلص من SO_2 هي من المشاكل الكبيرة التي تواجه علماء البيئة، حيث تم منذ بداية الثورة الصناعية، دراسة وتجريب العديد من الطرائق أو الآليات. من أهم هذه الطرائق التي توصل لها العلماء والتي تعد أكثر منطقيةً وقابليةً للتطبيق، هي استخدام الطرائق المرجعة. يمكن باستخدام هذه الطرائق إزالة غاز ثاني أوكسيد الكبريت بإمراره على بعض الغازات المرجعة مثل (H_2 ،CO ،CH_4) وتحويله إلى غاز كبريت الهيدروجين:

$$SO_2 + (H_2, CO, CH_4) \rightarrow H_2S + CO_2\ (H_2O) \qquad (155\text{-}3)$$

يتفاعل غاز كبريت الهيدروجين ثانيةً مع ثاني أوكسيد الكبريت، معطياً الكبريت الحر، الذي يمكن جمعه واستخدامه في أغراض أخرى:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S \qquad (156\text{-}3)$$

3-10-5 تحديد SO_2 في الهواء

تعتمد الطرائق التي يتم بواسطتها تعيين تركيز غاز ثاني أوكسيد الكبريت في الهواء، على الصفات المرجعة التي يتمتع بها هذا الغاز، فإذا ازداد تركيز غاز ثاني أوكسيد الكبريت في الهواء عن 1 ppm فيمكن لغالبية الأفراد كشفه من رائحته الواخزة

المخرشة، وهو غاز شديد الانحلال في الماء، ويحتوي محلوله المائي على شوارد الكبريتيت SO_3^{2-} وثاني الكبريتيت HSO_3^- وبذلك يصبح الماء قابلاً لنقل التيار الكهربائي.

لمعايرة غاز ثاني أوكسيد الكبريت في الهواء، نلجأ إلى استخدام المؤكسدات، مثل الهالوجينات كاليود أو البروم، حيث يؤثر اليود في غاز ثاني أوكسيد الكبريت محولاً إياه إلى حمض الكبريت، ويتم التفاعل في وسط مائي وفق المعادلتين التاليتين:

$$SO_2 + 2H_2O + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HI \qquad (157\text{-}3)$$

$$SO_2 + 2H_2O + Br_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr \qquad (158\text{-}3)$$

وتعتمد المعايرة على معرفة كمية اليود أو البروم التي استهلكت في كل من التفاعلين السابقين.

كما يمكن أن تتم الأكسدة بواسطة الماء الأوكسجيني الذي يؤدي إلى تشكل حمض الكبريت وفق المعادلة التالية:

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \qquad (159\text{-}3)$$

يتم بعد ذلك معايرة حمض الكبريت الناتج باستخدام أساس عياري وفق تفاعل حمض – أساس، أو بقياس تغير الناقلية أو باستخدام الطريقة الـــ pH مترية.

إن الطريقة المعتمدة عالمياً لمعايرة غاز ثاني أوكسيد الكبريت هي طريقة وست وجاك اللونية West and Gaeke، حيث يمكن تحديد تراكيز من ثاني أوكسيد الكبريت في الهواء تتراوح ضمن المجال 0.005 – 5 ppm. يلخص الشكل (3-16) الرسم التخطيطي لمراحل هذه الطريقة، حيث يستخلص ثاني أوكسيد الكبريت الموجود في حجم معين من الهواء (30 ليتر) بمحلول لمعقد بوتاسيوم رباعي كلور الزئبق K_2HgCl_4 وفق التفاعل التالي:

$$HgCl_4^{-2} + SO_2 + H_2O \rightarrow HgCl_2SO_3^{-2} + 2H^+ + 2Cl^- \qquad (160\text{-}3)$$

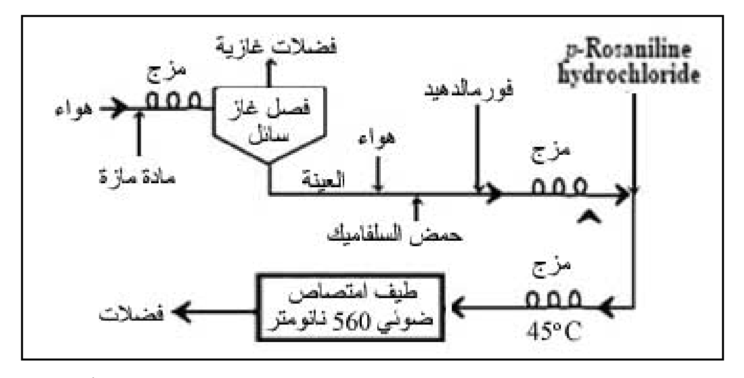
يتم في هذا التفاعل جمع 95% من غاز ثاني أوكســيد الكبــريت الموجــود في 30 ليتر من عينة الهواء في 10 مل من محلول معقد الزئبق.

يمزج المحلول بشكل جيد، ثم يضاف حجم معروف من الفورم الدهيد، حيث يتفاعل SO_2 الموجود في المعقد الناتج مع الفورم ألدهيد وفق المعادلة التالية:

$$HCHO + SO_2 + H_2O \rightarrow HOCH_2SO_3H \qquad (161\text{-}3)$$

يتحول المعقد الناتج إلى معقد ملون بإضافة مادة باراروزانيلين هيدروكلوريد Pararosaniline HCl فينتج صبغة بلون أحمر بنفسجي، تتعلق الشدة اللونية لهذا المعقد بتركيز ثاني أوكسيد الكبريت في الفورم ألدهيد. تقاس شدة اللون الناتج باستخدام جهاز طيف الامتصاص الضوئي عند الطول الموجي $\lambda = 560\, n.m$.

ملاحظة: يؤدي وجود غاز ثاني أوكسيد النيتروجين بتراكيز أعلى من 2 ppm في العينة المدروسة إلى تداخلات أثناء المعايرة، لذلك نلجأ للتخلص منه أولاً، وذلك بإضافة حمض السلفاميك H_2NSO_3H Sulfamic acid الذي يقوم بإرجاع ثاني أوكسيد النيتروجين إلى غاز النيتروجين N_2.



الشكل (3-16): رسم تخطيطي لطريقة وست وجاك اللونية في تحديد غاز ثاني أوكسيد الكبريت

3-11 مركبات الكبريتيد في الغلاف الجوي Sulfide compounds

يتشكل كبريتيد الهيدروجين بشكل طبيعي في الغلاف الجوي، نتيجة العمليات الحيوية المتضمنة تفكك المركبات الحاوية على الكبريت وإرجاع بعض البكتيريا لمركبات الكبريت. كما قد يتشكل أيضاً، نتيجة العمليات الجيولوجية، وعن نقع وإنتاج الأخشاب بالإضافة إلى العديد من العمليات الطبيعية والصناعية. أكثر الكميات الموجودة في الغلاف الجوي قد تتحول، بسبب قابلية أكسدته السريعة، إلى SO_4^{2-}.

و قد يأتي التلوث بكبريتيد الهيدروجين من مصادر غير طبيعية، وهو أقل أهميةً من خطر التلوث بثاني أوكسيد الكبريت، لكن هناك بعض حوادث التلوث الشديدة وذات تأثير كبير على صحة الانسان ومنها المميت. أكثر هذه الحوادث أسفاً، كانت عام 1950 في المكسيك، حيث تسرب غاز H_2S من محطة استخلاص الكبريت من الغاز الطبيعي، أدت إلى مقتل 22 شخصاً واسعاف حوالي 300 أخرين.

من الحوادث المذكورة عن التلوث بغاز كبريتيد الهيدروجين، حادثة أخرى مؤسفة (عام 1975، تكساس)، حيث تم تسرب H_2S من محطة لتكرير النفط، قتل تسعة أشخاص حاولوا تفادي الأدخنة القاتلة. حادثة مشابهة في نفس المنطقة (عام 1978)، أجبرت 50 عائلة على إخلاء منازلهم.

تتضمن أعراض التسمم بكبريتيد الهيدروجين، تهيج جهاز التنفس وأضرار بالجهاز العصبي المركزي. بشكل غير مشابه لغاز ثاني أوكسيد الكبريت، والذي تظهر أثاره الضارة على كبار السن والأشخاص ذوي المشاكل التنفسية، فإن التأثر بغاز H_2S لا يرتبط بالعمر أو الحالة الصحية للضحية.

يؤدي وجود كميات من H_2S أعلى من الحد الطبيعي، إلى تخرب الأنسجة النباتية، وذلك بشكل مميز عن الملوثات الأخرى. فبعض النباتات تكون حساسة إلى تراكيز حتى 3000 ppb ، ويظهر بعضها الآخر تباطؤاً في النمو أو تساقطاً للأوراق.

من جهة أخرى، تظهر الآثار الضارة والمكلفة للتلوث بكبريتيد الهيدروجين على بعض المواد مثل الدهان الحاوي على الرصاص، $2PbCO_3 \bullet Pb(OH)_2$ (غير المستخدم حالياً)، والذي يسّود لمجرد تعرضه لغاز كبريت الهيدروجينٍ، وينتج ذلك عند التعرض لتركيز أقل من 50ppb من H_2S ولفترات زمنية طويلة. يزال اللون الأسود الناتج عن كبريتيد الرصاص تدريجياً بإزالة المسبب (H_2S) ليتحول إلى كبريتات الرصاص ذات اللون الأبيض، وذلك بفعل الأوكسجين الجوي. تشكل بعض المعادن الأخرى بتعرضها لغاز H_2S طبقات ملونة. مثلاً معدن النحاس، الذي يشكل طبقة رقيقة من كبريتيد النحاس الأسود، وكذلك الحال بالنسبة لمعدن الفضة. كما يمكن أن تتحول طبقة كبريتيد النحاس إلى كبريتات النحاس الأساسية $CuSO_4.3Cu(OH)_2$ ذات اللون الأخضر،

والتي تتصف بمقاومتها للتأكل. تتشكل هذه الطبقة في وصلات النحاس الكهربائية والتي تسبب إضعاف نقل التيار الكهربائي في الأجهزة الكهربائية.

من المواد المشابهة لكبريتيد الهيدروجين، هي الثيولات أو ما يدعى بمركبات المركبتان Mercaptans. تحتوي بشكل عام على رابطة (SH-) بالإضافة إلى مجموعات عضوية (R). تنتج هذه المركبات عن التفكك الحيوي للمركبات العضوية الحاوية على الكبريت، وتتصف برائحتها الكريهة.

من مركبات الكبريتيد الأخرى الموجودة في الغلاف الجوي، كبريتيد الكربونيل Carbonyl Sulfide، COS، وثنائي كبريتيد الكربون Carbon Disulfide، CS_2. إن تركيز كبريتيد الكربونيل في التروبوسفير (الطبقة المقاربة لسطح الأرض) حوالي 500 جزء من الترليون (حجماً) والتي تكافئ 24 مليون طن من هذا الغاز في الغلاف الجوي الكلي. بذلك تحتوي هذه الكميات على نسبة لابأس بها من الكبريت الجوي. يمكن لجذور الهيدروكسيل الحرة (·HO) أن تدخل بتفاعلات أكسدة لكل من كبريتيد الكربونيل وثنائي كبريتيد الكربون، تنتج كميات لابأس بها من الكبريت الجوي (حوالي 8-12 مليون طن سنوياً)، والتي تعد ضئيلة مقارنةً بكميات الكبريت المتحولة إلى SO_2 في الغلاف الجوي **الملوث**. تبدأ عملية الأكسدة هذه وفقاً للتفاعلات التالية:

$$HO^{\bullet} + COS \rightarrow CO_2 + HS^{\bullet} \qquad (162\text{-}3)$$

$$HO^{\bullet} + CS_2 \rightarrow COS + HS^{\bullet} \qquad (163\text{-}3)$$

هذه التفاعلات ما هي إلا جزء من تفاعلات تسلسلية في الغلاف الجوي تؤدي في النهاية إلى إنتاج SO_2 وجزيئات الكبريتات.

12-3 الأمونيا في الغلاف الجوي Ammonia in the atmosphere

توجد الأمونيا حتى في الغلاف الجوي غير الملوث، وذلك نتيجة العمليات الكيميائية والكيميائية الحيوية الطبيعية. تتعدد مصادر الأمونيا الجوي، ومن أهمها: المتعضيات الميكروية، تفكك المخلفات الحيوانية، محطات معالجة مياه المجاري Sewage، معالجة فحم الكوك Coke، محطات صناعة الأمونيا، أو تسربها من أنظمة التبريد الحاوية على الأمونيا.

إن التراكيز المرتفعة من الأمونيا في الغلاف الجوي هي دلالة على حادث تسرب عرضي وليس نتيجة عمليات طبيعية. تزال الأمونيا من الغلاف الجوي نتيجة ألفتها للماء، حيث تلعب دوراً أساسياً في تعديل وإزالة النترات والكبريتات في الغلاف الجوي الملوث، فتتشكل أملاح الأمونيوم:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \qquad (164\text{-}3)$$

$$NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4 \qquad (165\text{-}3)$$

تعد أملاح الأمونيوم في الغلاف الجوي من المود الأكثر تخريشاً، وتساعد على التآكل.

13-3 الفلور والكلور ومركباتهما الغازية

أ- **الفلور ومركباته:** ينتج الفلور وفلوريد الهيدروجين ومركبات الفلور الأخرى بشكل رئيسي، خلال عمليات إنتاج الألمينيوم. وينتج فلوريد الهيدروجين كمادة ثانوية أثناء تحويل الفلوراباتيت Fluorapatite (حجارة الفوسفات $Ca_5F(PO_4)_3$) إلى حمض الفوسفور أو سماد الفوسفات أومركبات الفوسفور الأخرى. حيث تبدأ عملية إنتاج حمض الفوسفور بتفاعل الفلوراباتيت مع حمض الكبريت:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 5CaSO_4{\bullet}2H_2O + HF + 3H_3PO_4 \qquad (166\text{-}3)$$

من الضروري معالجة فلور الهيدروجين المتشكل لتجنب التلوث الذي ينجم عنه. من الطرائق الشائعة المستخدمة لإزالته، هي تشكيل حمض فلوروسيليسيك Fluorosilicic acid (H_2SiF_6). يعد غاز فلور الهيدروجين من المواد المخرشة حيث يتفاعل حتى مع الزجاج، بالإضافة إلى أنه يعد من المواد المهيجة لخلايا الجسم وخاصة الجهاز التنفسي. إن التعرض العرضي لتراكيز منخفضة (أجزاء من الألف) من أبخرة HF يمكن أن يكون مميتاً. وتعد سمية غاز F_2، من جهة أخرى، أعلى من سمية HF. يسبب التعرض المزمن Chronic لعنصر الفلور إلى ما يسمى بالتفلور Fluorosis، من أعراضه ظهور لطخ على الأسنان وأمراض عظمية مختلفة.

تتأثر النباتات، من جهة أخرى، بشكل سريع عند تعرضها لغاز الفلور، حيث يمكن أن يدخل الفلور من الغلاف الجوي إلى النسج النباتية عبر مسامات الأوراق

Stomata. يعد الفلور من المواد الملوثة والسامة التراكمية في النباتات، حيث يؤدي تعرضها لتراكيز ضئيلة ولفترات متقطعة ومديدة إلى تخرب النبات. يمكن ملاحظة نتائج تعرض النباتات للفلور بشحوب اللون الأخضر بالإضافة لاحتراق الحواف ورؤوس الأوراق، تدعى هذه الظاهرة "بالتكلور Chlorosis". فالصنوبريات مثلاً، تظهر عند تعرضها للفلور رؤوس أبرية متنخرة ذات لون بني محمر. يتوضح هذا التأثر في غابات النرويج، حيث أن الفلور الناتج عن صناعة الألمنيوم هناك، أدى إلى موت أشجار الغابات حتى مسافة تزيد عن 8 أميال وظهور أثار التلوث بالفلور حتى بعد 20 ميل من المصنع في منطقة بينو سيلفستريس Pinus sylvestris (النرويج).

يعد غاز رباعي فلور السيليكون، SiF_4، مركباً أخراً من مركبات الفلور الملوثة، والذي ينتج عن عمليات صهر المعادن والتي يستخدم فيها CaF_2، (يدعى الحجر الفلوري Fluorspar). حيث يتفاعل الحجر الفلوري مع أوكسيد السيليكون (الرمل) محرراً غاز SiF_4 :

$$2CaF_2 + 3SiO_2 \rightarrow 2CaSiO_3 + SiF_4 \qquad (166\text{-}3)$$

من غازات الفلور الأخرى، غاز سداسي فلور الكبريت، SF_6، والموجود في الغلاف الجوي بتركيز حوالي 0.3 جزء من التريليون (PPT). يعد هذا الغاز غير فعال في الغلاف الجوي، وبعمر افتراضي 3200 سنة. هذا الغاز لا يمتص الضوء فوق البنفسجي ضمن طبقتي التروبوسفير والستراتوسفير، يمكن أن يتحطم على ارتفاع أعلى من ٦٠ كيلومتر، بتفاعلات تبدأ بالتقاط الإلكترونات. ازداد مستوى تركيز هذا الغاز في الأعوام الأخيرة، عن الكمية المقدرة 0.04 PPT في عام 1953 حيث بدأ بتصنيعه. استخدم هذا الغاز في مجالات الأجهزة الكهربائية المعزولة غازياً، أو كغطاء خامل، أو في طرد الغازات أثناء صهر المعادن كالألمينيوم أو المغنيزيوم. يعد هذا الغاز من أكثر غازات الدفيئة الجوية المعروفة تأثيراً وخطورة على البيئة لذلك ازداد مؤخراً اهتمام العلماء به، لقدرته على التأثير على الدفيئة الجوية (لكل جزيئة مضافة إلى الغلاف الجوي) أكثر بحوالي 23900 مرة من جزيئة ثاني أوكسيد الكربون.

ب- الكلور وهيدروكلوريد: يعد التلوث بغاز الكلور Cl_2 على نطاق ضيق ومحلي. استخدم غاز الكلور كغاز سام في الحرب العالمية الأولى (حيث كان أول غاز يستخدم لهذا الغرض). يستخدم الكلور حالياً، وبشكل واسع، في صناعة البلاستيك، ومحطات معالجة المياه كمعقم بالإضافة لاستخدامه كقاصر Bleach. لذلك فإن إمكانية تحرر الكلور إلى الغلاف الجوي يمكن أن تأتي من مصادر متعددة. وغاز الكلور سام نسبياً لجسم الانسان ومخرش للأغشية المخاطية. ويصنف ضمن الغازات الفعالة جداً ومادة مؤكسدة قوية. ينحل غاز الكلور في قطيرات الماء في الغلاف الجوي، ليشكل حمض كلور الماء وحمض هيبوكلوريت Hypochlorous acid، كمادة مؤكسدة:

$$H2O + Cl2 \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl \qquad (167\text{-}3)$$

يتسبب انطلاق غاز الكلور العرضي بكوارث بيئية، وموت العديد من الناس الذين تعرضوا لهذا الغاز. كمثال، انفجار قاطرة محملة بالكلور السائل أثناء خروجها عن مسارها في فلوريدا (عام 1978) وأدى إلى موت ثمانية أشخاص استنشقوا هذا الغاز السام بالإضافة إلى إصابة 89 شخص بأضرار خطيرة.

أما غاز كلور الهيدروجين، HCl فينطلق من مصادر عديدة، اهمها حرق البلاستيك الحاوي على الكلور، مثل Polyvinylchloride

```
 Cl  H  H  H  Cl H  H  H  Cl H
 |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
…C—C—C—C—C—C—C—C—C—C…… Polyvinylchloride
 |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
 H   H  Cl H  H  H  Cl H  H  H
```

يمكن أن تتحلمه بعض ملوثات الغاز المتحررة إلى الغلاف الجوي، لتشكل غاز كلوريد الهيدروجين. ومن أحد حوادث التلوث (26 نيسان 1974، كاليفونيا)، تسرب غاز رباعي كلور السيليكون، $SiCl_4$، من حاوية سعة 750000 غالون. يتفاعل هذا المركب مع قطيرات الماء الجوي، لتشكل قطيرات من حمض كلور الماء المعلقة في الغلاف الجوي والمتسببة بالاختناق:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl \qquad (168\text{-}3)$$

في عام 1981، بنسيلفانيا، تم تحطم شاحنة تحتوي على 12 طن من ملح كلوريد الألمنيوم نتيجة عاصفة مطرية، وبتبلل هذا المركب وتفاعله مع الماء ينتج HCl الغازي:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl \qquad (169\text{-}3)$$

ونتيجة لحادثة التحطم هذه، وبسبب تشكل أدخنة كلور الهيدروجين، تم اخلاء حوالي 1200 ساكن من منزله.

14-3 الأمطار الحامضية Acid rains

يكون المطر النقي بطبيعته حامضياً بنسبة ضئيلة (تتراوح حموضته ضمن المجال 5.5-6) وذلك بسبب انحلال كمية محدودة من ثاني أوكسيد الكربون الجوي، في حين تسمى الهطولات ذات الحموضة الأعلى بالأمطار الحامضية. حيث تعرف بأنها الأمطار التي تكتسب الصفة الحامضية بسبب انحلال بعض الغازات الحاوية على زمر حامضية أقوى من حموضة $CO_{2\ (aq)}$، كأكاسيد الكبريت وأكاسيد النيتروجين، لتشكل حموض تعمل على إنقاص درجة الـــ pH. يشمل هذا المصطلح كافة الهطولات الحامضية بما فيها الضباب، الندى، الثلج، البرد.

اكتشف المطر الحامضي في القرن التاسع عشر من قبل الصيدلاني الإنكليزي روبرت سميث Robert Smith، الذي قاس المستويات العالية من الحموضة في الأمطار التي تسقط بالقرب من المناطق الصناعية في انكلترا، وقارنها مع حموضة الأمطار التي تسقط قرب السواحل. دفع عمله هذا اهتمام علماء الأحياء، في الخمسينيات من القرن الماضي، حيث لاحظوا تراجع في كثافة الأسماك الموجودة جنوب النرويج، مما عزي للأمطار الحامضية. وجدت نتائج مماثلة في أمريكا الشمالية في الستينيات، بالإضافة لدراسات ما تزال قائمة لمناطق أخرى.

تصنف الأمطار الحامضية إلى أمطار أو هطولات حمضية رطبة (Wet) أو ترسبات جافة (Dry)، يشار بها إلى غازات أو جسيمات ذات صفة حمضية، مثل الرماد المتطاير، أو الكبريتات، أو النترات، أو الغازات (مثل SO_2 وNO_x)، تقوم

الرياح بحملها وترسيبها على المباني والسيارات والنباتات لتغسل بعد ذلك بالأمطار متحولة إلى حموض وتدعى بالتوضع الحامضي.

تظهر الدراسات التحليلية للعينات المأخوذة من ترسبات قيعان البحيرات المتأثرة بالأمطار الحامضية خلال الثمانينات من القرن الماضي، تحول هذه البحيرات إلى شكلها الحامضي خلال 10-50 سنة الأخيرة فقط، وذلك خلال المرحلة التي كان عندها تلوث الهواء في أوجه.

يعد غاز ثاني أوكسيد الكبريت أكثر العناصر فعاليةً في تكوين الأمطار الحامضية، رغم وجود غاز ثاني أوكسيد الكربون بنسب أكبر في الغلاف الجوي، ويعود ذلك لقابلية غاز ثاني أوكسيد الكبريت الشديدة للانحلال بالماء والتي تبلغ 1.2 mol/liter في الضغط الجوي النظامي مقارنةً بقابلية انحلال غاز ثاني أوكسيد الكربون في الماء والتي تبلغ 3.38×10^{-٢} mol/liter عند نفس الشروط، بالإضافة إلى أن ثابت تشرد ثاني أوكسيد الكبريت المنحل يبلغ 1.7×10^{-2} أكبر بكثير من ثابت تشرد ثاني أوكسيد الكربون المنحل 4.45×10^{-7}.

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \qquad (170\text{-}3)$$

$$K=\frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2]}=1.7\times10^{-2}$$

بالرغم من إمكانية تشكل الأمطار الحامضية عن الانبعاثات المباشرة للحموض القوية، مثل حمض الآزوت أو حمض الكبريت الرطب، إلا أن معظم هذه الانبعاثات هي ملوثات جوية ثانوية تنشأ عن أكسدة الغلاف الجوي للغازات المشكلة للحموض:

$$2NO_2 + 1/2\ O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Overal reaction Several steps}} 2\{H^+ + NO_3^-\}_{(aq)} \qquad (171\text{-}3)$$

تعد المساهمة المباشرة لثاني أوكسيد النيتروجين بالأمطار الحامضية ضعيفة، وذلك بسبب قصر عمره (85 sec) وضعف تركيزه في الغلاف الجوي. كذلك الأمر بالنسبة لأول أوكسيد النيتروجين، NO، بسبب ضعف انحلاله بالماء، وتظهر مساهمته في تشكيل الأمطار الحامضية بعد أكسدته وتحوله إلى حمض الآزوت، HNO_3. يعد حمض الآزوت المتشكل خطراً كبيراً باعتباره حمضاً قوياً، شديد الانحلال بالماء، وذو

فعالية كبيرة اتجاه المواد الأخرى حيث يعتبر مادة مخرشة، يحل شريحة كبيرة من المعادن ويسبب الضرر للنباتات.

كما يدخل من جهة أخرى غاز ثاني أوكسيد الكبريت بتفاعلات غير مباشرة في تشكيل الأمطار الحامضية، وذلك بعد أكسدته، بتفاعلات متعددة الخطوات، إلى حمض الكبريت المتشرد في قطيرات الماء.

$$SO_2 + 1/2\ O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Overal reaction Several steps}} \{2H^+ + SO_{٤}^{2-}\}_{(aq)} \qquad (172\text{-}3)$$

يظهر تأثير غاز كلور الهيدروجين HCl في تشكيل الأمطار الحامضية بشكل قوي، عند وجوده في الغلاف الجوي، لكن هذا الوجود محدود حول مناطق تصنيعه واستخدامه فقط.

تلعب التفاعلات السابقة دوراً هاماً وأساسياً، في تحديد كل من طبيعة ووجهة الانتقال ومصير الترسبات الحامضية. ونتيجةً لمثل هذه التفاعلات، تتغير كل من الخواص الكيميائية (الحموضة، وقدرة التفاعل مع المواد الأخرى) والخواص الفيزيائية (قابلية التطاير، والانحلالية) للملوثات الجوية الحامضية. فمثلاً، يمكن لكمية قليلة من NO غير المتفاعلة بشكل ملحوظ في الغلاف الجوي، أن تدخل بتفاعلات عديدة وتتحول إلى مادة حمضية قوية ومنحلة بشكل جيد في الماء، فيما إذا تأكسدت إلى HNO_3، الذي يزال من الغلاف الجوي بسهولة بعد انحلالها بالأمطار وتصبح مواد قابلة للتخريش ومؤذية للنباتات.

تتضمن دراسة الأمطار الحامضية، دراسة مقارنة لجزيئات الكبريتات المتشكلة مباشرةً من المنبع (الجزيئات الأولية)، وتلك المتشكلة من الأكسدة الجوية لهذه الجزيئات (الجزيئات الثانوية). فإذا كان تركيز الكبريت الأولي منخفض في منطقة ما مع ملاحظة وجود جزيئات الكبريت بشكلها الثانوي فهذا دليل على انتقال الملوث من أماكن بعيدة. بينما إذا كان تركيز الكبريت بشكله الأولي مرتفعاً فهذا يدل على تشكل الملوث محلياً. إن دراسة المقارنة لجزيئات الكبريتات تتم بقياس محتوى الأوكسجين-18 في جزيئة الكبريتات، حيث يكون مرتفعاً في الجزيئات حديثة المنشأ أكثر من تلك المتعرضة للأكسدة بالعوامل الجوية.

يبين الجدول (3-3) تركيز الشوارد الأساسية التي تدخل في تركيب الأمطار الحامضية ($pH = 4.25$)، والتي يمكن أن تكون متباينة وفقاً للتوزع الجغرافي والزمني والنشاط الصناعي.

يعطي الجدول (3-3) فكرة جيدة عن الشوارد المنحلة في الأمطار الحامضية ويؤكد أيضاً أن شوارد الكبريتات SO_4^{2-} هي المساهم الأكبر بتشكيل هذه الأمطار، ورغم أن تركيز شوارد النترات NO_3^- منخفض نسبياً، إلا أن تأثيرها كبيرٌ كما سنرى لاحقاً.

بالرغم من أن احتراق الفحوم الحجرية والوقود هي المنابع الأساسية لتشكل الغازات المكونة لحموض الأمطار الحامضية، إلا أن هذه الأمطار وجدت في مناطق بعيدة عن هذه المنابع، عدة مئات إلى عدة آلاف من الكيلومترات، ويعود ذلك إلى أن تشكل الحموض في الغلاف الجوي، والمسببة للأمطار الحامضية، لا يتم إلا بعد زمن من انطلاق الغازات الناتجة عن الاحتراق، وخلال هذه الفترة يمكن أن تنتقل الكتلة الهوائية الحاوية على هذه الغازات، بفعل عوامل المناخ، عدة آلاف من الكيلومترات. وبذلك يمكن تصنيف الأمطار الحامضية بالملوثات الإقليمية مقارنةً بالضباب الدخاني ذي المنشأ المحلي أو مقارنةً بالظواهر العالمية مثل تخريب طبقة الأوزون أو الدفيئة الجوية.

الجدول (3-3): نسبة بعض الشوارد السالبة والموجبة

والتي تشكل الحيز الأكبر للأمطار الحامضية.

الشوارد الموجبة		الشوارد السالبة	
الشاردة	التركيز مكافئ/لتر $10^6\times$	الشاردة	التركيزمكافئ/ليتر $10^6\times$
H^+	56	SO_4^{-2}	51
NH_4^+	10	NO_3^-	20
Ca^{2+}	7	Cl^-	12
Na^+	5		الكلي83
Mg^{2+}	3		
K^+	2		
	الكلي 83		

تعتمد الترسبات الحامضية اعتماداً واضحاً على طبيعة المنطقة وطبيعة التوزع الجغرافي واتجاه الرياح في هذه المنطقة. في القارة الأمريكية مثلاً، الشكل (3-17)،

يلاحظ وفقاً لمعطيات التحاليل والأبحاث، تباين واضح لقيم pH الأمطار في مختلف مناطق القارة الأمريكية وذلك تبعاً لاختلاف اتجاه الرياح. ويلاحظ أن الحموضة تزداد نسبتها في أمطار منطقة الشمال الشرقي، والتي تعد مناطق مصبات للرياح، حيث سجل هناك أعلى قيمة لحموضة الأمطار (أخفض قيمة pH = 4.2).

بدراسة مشابهة لحركة الكتل الهوائية عبر منابع إصدار أكاسيد الكبريت والنيتروجين وعلاقتها بالترسبات الحامضية في القارة الأاوروبية، لوحظ نفس الظاهرة. حيث ظهرت الأمطار الحامضية في جنوب الدول الإسكندنافية، نتيجة حمل الهواء الملوث من المناطق الأوروبية الأكثر تلوثاً ونشاطاً صناعياً وكثافةً سكانية.



الشكل (3-17): شكل يوضح قيم pH الأمطار في مناطق مختلفة من الولايات المتحدة الأمريكية (ممكن أن تختلف القيم المذكورة وفقاً للشروط الجوية والزمان).

3-14-1 تأثيرات الأمطار الحامضية The effect of acid rain

تؤدي الأمطار الحامضية إلى حدوث تغيرات فيزيوكيميائية، تنيجةً لتغيُّر الحموضة وتغيُّر في الخواص الكيميائية للماء الذي يصب في البحيرات والأنهار. يمكن للتربة القلوية الكلسية الغنية بالكربونات والبيكربونات، أن تعدل حموضة الأمطار الساقطة مباشرةً، حيث تكون التربة بشكل عام غير حساسة للحموضة إذا احتوت على شوارد كربونات حرة أو سهلة الحركة. أما تربة الغابات ذات الأشجار الدائمة، والتي تتصف بحموضتها الضعيفة، لاحتوائها على عدة طبقات من أوراق الشجر وبقايا النباتات، فتتأثر بالهطولات الحامضة، حيث يتم تثبيت الحموض بواسطة التربة أو النباتات التي تقوم باحتجاز شوارد الكبريتات والنترات المتولدة من حمض الكبريت

وحمض الآزوت وتعديلها نتيجةً للتبادل الشاردي مع الشوارد الموجبة، محررة شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم، وغيرها من الشرجبات الموجودة في التربة. بالإضافة إلى ذلك، يؤدي وجود الفضلات النباتية ضمن وسط رطب حامضي إلى تخمر هذه الفضلات مؤدياً إلى تشكل حموض عضوية والتي تتصف بقابلية حلّ طيف واسع من المعادن القلوية والقلوية الترابية، بالإضافة للعديد من المعادن الانتقالية أو الثقيلة (سامة)، مما يساهم بحركية هذه المعادن.

تقدّر حساسية التربة تجاه الهطولات الحامضية، بسعة تبادل الشوارد الموجبة Catiom Exchange Capacity (CEC) والمقدرة بعدد مكافئات الهيدروجين الحامضي القابلة لتعديل حموضة 100gr من التربة. فالتربة ذات السعة CEC أكثر من 15.4 meq/100g تكون غير حساسة، وتكون التربة ذات سعة CEC تتراوح بين 6.2 - 15.4 meq/100g حساسة نسبياً، أما التربة ذات السعة CEC أقل من 6.2 meq/100g فتكون عادة حساسة، وذلك لغياب الكربونات الحرة.

تتعلق أهمية تبادل الشوارد الموجبة في مياه الجداول والمياه الجوفية، بطبيعة تلك المياه وبالطبيعة الجيولوجية للتربة وتركيبها الكيميائي، والنباتات التي تنمو عليها. حيث تكون التفاعلات الكيميائية قليلة التأثير تقريباً، إذا كان الماء الساقط ينساب على هضاب من الغرانيت. فالأمطار التي تبلل الأرض في هذه الحالة، تحافظ على حموضتها الأصلية أو البدائية. تصل تلك المياه إلى الأنهار أو البحيرات دون تغيير يذكر في درجة حموضتها عن حموضتهاالابتدائية. كذلك الحال بالنسبة للأرض الغنية بالكوارتز والغرانيت، المقاومة للتفاعلات الكيميائية، والمعادن الموجودة في هذه الصخور قليلة الفعالية للمساهمة في تبادل الشوارد الموجبة، كما أن جريان الماء على الرمال السيليكانية، لا يؤدي إلى احتباس الحموض. أما تساقط المياه ذات الطبيعة الحامضية على أرض مشبعة بالأملاح أو أثناء ارتشاحها إلى طبقات عميقة من الأرض القادرة على احتباس نسبة كبيرة من شوارد الكبريتات والنترات، أو عندما ترتشح تلك المياه ضمن الأراضي الغنية بالشوارد الموجبة القابلة للتبادل، فإن تلك المياه عندما تصب في البحيرات تكون قد فقدت قسماً من حموضتها، يتناسب مع القدرة الوقائية للتربة التي تمر عبرها.

⊗ **ما هي نتائج وصول مياه الأمطار الحامضية إلى البحيرات والأنهار؟**

إن المياه التي تحوي شوارد الكربونات وغيرها من الشوارد القلوية الناتجة عن الصخور يمكنها أن تقوم بتعديل كمية الحمض المتدفقة، وتحدّ بالتالي من انخفاض الـــ pH. حيث يطلق على تركيز الشوارد الموجودة في البحيرات التي تقوم بتعديل حموضة الأمطار الحامضية، بسعة تعديل الحمض Acid Neutralization Capacity (CNA). وعلى مدى حساسية تجمع مائي اتجاه الحموضة، فالبحيرات ذات CNA مرتفعة، تكون محمية ضد خطر الأمطار الحامضية، ولو لفترة من الزمن، أما إذا كانت CNA للبحيرة منعدمة فإن ماء تلك البحيرة يصبح حامضياً. حيث تتصف البحيرات المحمضة بفعل الأمطار الحامضية بما يلي:

- قيمة CNA فيها منعدمة.
- احتوائها على تراكيز عالية من شوارد الكبريتات وشوارد أخرى مختلفة نتيجة ارتشاح الحموض للتربة.
- ذات حموضة pH<6
- فقر أو انعدام الحياة الحيوانية المائية فيها.

أما إذا كانت قيمة CNA إيجابية ضعيفة، فإن التنبؤ بتأثر البحيرة أو المستنقع للحموض صعباً، ذلك لتداخل العديد من العمليات البيئية المعقدة.

إن معرفة قدرة بحيرة ما على استيعاب المياه الحامضية، لا يتعلق بقيمة CNA فحسب، وإنما يتعلق بسرعة وزمن تشكل وتجدد التجمع المائي. بالإضافة لمدى التبادلات التي تحدث في جوار تلك البحيرة، لا سيما تأثير التبادلات المعدنية التي يمكن أن تعدل من قيمة CNA نفسها. حيث يمكن تلخيص العوامل المؤثرة في تحميض البحيرات والتجمعات المائية والأنهار، بما يلي:

- القدرة الوقائية الضعيفة للتربة.
- القدرة الوقائية للتجمع المائي CNA
- غزارة الأمطار الحامضية
- الحموض المتحررة من الأسمدة.
- الحموض العضوية الناتجة عن تفكك النباتات الموجودة في المناطق الرطبة المجاورة.

⊗ **تأثير الأمطار الحامضية على النباتات**

اقترح العلماء عدة آليات لتأثير المياه الحامضة على النباتات أهمها:

- الآلية التي تؤدي إلى نقص التغذية عند الأشجار، فالمعادن الملوثة الموجودة في التربة (كالألمنيوم) تتحرر من الطمي والطين بواسطة الأمطار الحامضية، وتدخل في تفاعلات تبادل شاردي وتنافس مع الكالسيوم، إذ يترسب أو يتثبت على الجذور الرفيعة، ويخفض بذلك تركيز الكالسيوم ويؤثر في سرعة نمو النبات.
- تقوم الأمطار الحامضية بحلّ العناصر المغذية الموجودة في التربة، كالكالسيوم والمغنزيوم والبوتاسيوم وتصبح بذلك التربة فقيرة، مما ينتج عنه نقص في تغذية النباتات.
- يؤدي انخفاض pH التربة، وازدياد تركيز الألمنيوم إلى القضاء على المتعضيات الدقيقة المفيدة الموجودة في التربة، والتي تقوم بتفكيك المواد العضوية وتحرير المواد المغذية الضرورية لنمو النبات.
- تؤدي زيادة شوارد النترات الموجودة في الأمطار الحامضية، إلى القضاء على الجراثيم والفطور التي تتعايش على جذور المخروطيات، ووظيفتها الأساسية مساعدة النبات في الدفاع عن نفسه ضد الأمراض، واستخلاص الماء والعناصر المغذية.
- تلعب الأمطار الحامضية دوراً مباشراً فوق التربة، أي على النبات نفسه، حيث تبلل قطيرات الغيوم الحامضية أبر المخروطيات، وتستخلص منها المواد المغذية، كالمغنيزيوم والكالسيوم والبوتاسيوم، بشكل أسرع مما هو عليه عند الجذور.
- تزيد الأمطار الحامضية من تأثير برد الشتاء على النباتات، فمن المعروف أن المخروطيات مثلاً تتهيّأ منذ الخريف لمجابهة برد الشتاء القارس والتجمد، وذلك بتخفيض كمية الماء الموجود في إبرها، وتبدأ هذه العملية في الجذور بإنقاص كمية المواد المغذية النيتروجينية الناتجة عن جراثيم التربة. فالأمطار الحامضية بما تحويه من مركبات نيتروجينية تبلل أبر المخروطيات وتخصب الشجرة، فتعمل بذلك عملاً معاكساً للطبيعة، وتؤدي إلى إخفاء التحذير أو الرسالة الآتية من الجذور، مؤخرة بذلك عملية القساوة ضد هجمات البرد، فتصبح الأشجار ضعيفة، ويتشكل الجليد في النسج النباتية مما يؤدي إلى تخربها.

15-3 الضباب الدخاني Smog

اصطلحت كلمة ضباب دخاني Smog من الأصل الإنكليزي بجمع كلمتي الدخان Smoke وكلمة الضباب Fog. وسوف ندرس في هذا الفصل الضباب الدخاني المؤكسد Oxidizing Smog والضباب الدخاني الناتج عن التفاعلات الكيميائية الضوئية Photochemicals.

كان من المعتقد سابقاً أن الضباب الدخاني، ينتج عن انطلاق ثاني أوكسيد الكبريت الناتج عن احتراق الفحوم الحجرية الحاوية على تراكيز عالية من الكبريت (وهو المصدر الطاقي الرئيسي لمدينة لندن آنذاك) بوجود الضباب، لذلك دعي بالضباب الدخاني المكبرت Sulfurous Smog أو بالضباب الدخاني المرجع Reducing Smog. لكن وجد فعلياً أنه في المناطق المعرضة للتلوث بالضباب الدخاني تتأكسد المواد، أي أن الضباب الدخاني له فعل مؤكسد في الجو، ووجد أيضاً أن ثاني أوكسيد الكبريت هو الذي يتأكسد، ويكون ذو عمر قصير.

للضباب الدخاني تاريخ طويل، حيث عانت بسببه الكثير من المناطق، من مشاكل لم تتكشف أسبابها حتى وقتنا الحاضر. فخلال الأربعينات من القرن الماضي سجلت مناطق جنوب كاليفورنيا ومدينة لوس أنجلس الكثير من حالات تهيج العيون بسبب الهواء الملوث الناتج عن النشاط البشري، بالإضافة إلى حالات ضعف الرؤية وتهيج العيون وتردي بعض المواد، كتشقق المطاط الذي أصبح مصدر إزعاج حقيقي. يعرف الآن الضباب الدخاني بأنه مشكلة تلوث الهواء الرئيسة في معظم المناطق من العالم.

بات من المعروف حالياً أن تشكل المواد المؤكسدة في الستراتوسفير، وخصوصاً الأوزون، هو دليل تلوث الهواء بالضباب الدخاني. فيتجاوز تركيز المواد المؤكسدة 0.15ppm، ولمدة أكثر من ساعة واحدة، دليل على ارتفاع مستويات الضباب الدخاني. بذلك يستخدم تحديد مستوى الأوزون في الغلاف الجوي كمشعر لتحديد مستوى هذا النوع من التلوث، وحُدد الحد الأعظمي للتعرض للأوزون الجوي من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية بـــ 0.08 ppm لمدة 8 ساعات بعد ما كان 0.12 ppm لمدة ساعة واحدة.

يوضح الجدول (3-4)، تركيز العناصر النموذجية المكونة للضباب الدخاني. أما سبب تشكل الضباب الدخاني المؤكسد فعلياً، فهو وجود المكونات الثلاث: الضوء فوق البنفسجي، الفحوم الهيدروجينية، أكاسيد النيتروجين. وبينت تقنيات التحليل المتطورة بأن تشكيلة كبيرة من المركبات الهيدروكربونية Hydrocarbons تعمل كبادئة لتشكيل الضباب الدخاني في الغلاف الجوي.

كما وجدنا سابقاً، فإن المكونين الأخيرين ينتجان بشكل أساسي من احتراق وقود المحركات، حيث تنطلق أكاسيد النيتروجين عند درجات الحرارة المرتفعة وضغوط عالية، وهي الشروط المتوافرة في حجرة الاحتراق. أما عندما يكون احتراق الوقود غير كامل، فتتشكل مركبات هيدروكربونية مختلفة، تدخل بعض هذه المركبات الهيدروكربونية في الغلاف الجوي بتفاعلات كيميائية أو كيميائية ضوئية، تؤدي إلى مركبات خطرة تعتبر ملوثات ثانوية تشكلت بدءاً من مركبات أقل خطراً بالأصل.

تعد الفحوم الهيدروجينية والعديد من المركبات العضوية الأخرى غير ثابتة ترموديناميكياً في الغلاف الجوي، حيث تتعرض لعمليات أكسدة متتالية على عدة مراحل، مشكلة الحموض والألدهيدات، بالإضافة إلى نواتج ثانوية كالأوزون وحمض الآزوت، تنتهي بتشكل غاز ثاني أوكسيد الكربون، أو مركبات عضوية صلبة، أو نواتج منحلة بالماء، تزول من الغلاف الجوي مع الأمطار.

الجدول (3-4) تركيز العناصر النموذجية المؤلفة للضباب الدخاني

الملوث	التركيز أجزاء من 10^{-8}
CO	200 – 2000
NO	1 – 15
NO_2	5 – 20
O_3	2 – 20
الفحوم الهيدروجينية ما عدا الميتان	20 – 50
الالكِنات (Alkenes)	2 – 6
المركبات العطرية	10 – 30
الدهيدات	5 – 25
بيروكسي أسيل نترات Peroxyacylnitrates PAN	1 – 4

3-15-1 تشكل الضباب الدخاني من احتراق وقود المحركات

تنتج محركات الاحتراق الداخلية المستخدمة في الآليات الصغيرة والشاحنات، كل من الفحوم الهيدروجينية وأكاسيد النيتروجين، وهما المكونان الرئيسيان من المكونات الثلاثة المطلوبة لتشكل الضباب الدخاني. ففي شروط الحرارة والضغط المرتفعين ضمن محركات الاحتراق الداخلي، تخضع نواتج الاحتراق غير التام للوقود إلى تفاعلات احتراق مرحلية، ينتج عنها عدة مئات من الفحوم الهيدروجينية المختلفة، والتي يكون العديد منها ذو فعالية عالية في تشكيل الضباب الدخاني. إن أهم نقاط انبعاث الملوثات الهيدروكربونية عن السيارة، إضافةً للعادم Exhaust، هي علبة ذراع التدويرCrankcase ، ونظام الوقود Fuel System. إن أول ما تم السيطرة عليه هو كمية الإصدارات الهيدروكربونية الناتجة عن علبة ذراع التدوير، والتي تتألف من زيت المحرك الممتزج مع الغاز العادم والمزيج وقود/هواء غير المؤكسد الذي يدخل علبة ذراع التدوير من غرف الاحتراق حول المكابس (البسطونات)، وذلك بإعادة تدوير هذه الإصدارات ضمن المحرك وبواسطة صمام تهوية خاص.

أما المصدر الرئيسي الثاني للانبعاثات الهيدروكربونية عن السيارة فهو نظام الوقود (خزان الوقود ومنافذ تبريد المحرك، والبخاخ). حيث يتبخر وينطلق الوقود الخام إلى الجو، قبيل دخوله إلى غرف الاحتراق ضمن المحرك، وذلك نتيجة التعرض لحرارة المحرك. تم تخفيض مثل هذه الانبعاثات بانتقاء وقود أقل تطايراً، بالإضافة إلى تجهيز السيارات في الوقت الحاضر بعلب خاصة تحتوي على حبيبات الكربون والتي تقوم بتجميع الوقود المتبخر من نظام الوقود، ليتم تنقيته وحرقه أثناء عمل المحرك.

* **التحكم بالمركبات الهيدروكربونية المنبعثة من العادم:**

لفهم عملية الإنتاج والتحكم بالانبعاثات الهيدروكربونية لعوادم السيارات، فإنه من المفيد فهم المبادئ الأساسية لمحرك الاحتراق الداخلي. يوضح الشكل (3-18) دورة كاملة لذراع التدوير في المحرك، والمؤلفة من أربع مراحل تتلخص بالتالي:

1- مرحلة السحب (Intake): يتم سحب الهواء إلى داخل الأسطوانة من خلال صمام السحب المفتوح، حيث يتم إدخال الوقود إلى أسطوانة الاحتراق إما بحقنه مع الهواء المسحوب أو بحقنه بشكل منفصل داخل الأسطوانة.

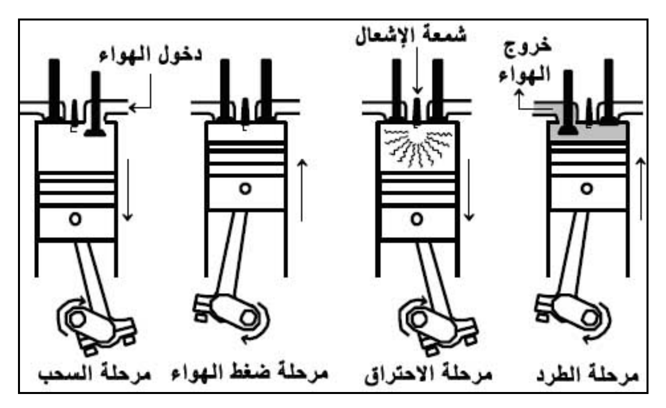
2- مرحلة ضغط الهواء (Compression): يضغط المزيج القابل للاحتراق، الوقود والهواء (بالنسبة 7:1 تقريباً). يؤدي ارتفاع نسبة الوقود في مزيج الاحتراق، كفاءة حرارية أفضل واحتراق كامل للمركبات الهيدروكربونية، وبالتالي ارتفاع درجة الحرارة، مما يؤدي إلى إنتاج أكاسيد النيتروجين، NOx، بتراكيز مرتفعة.

3- مرحلة الاحتراق (Ignition): بضغط المزيج هواء والوقود داخل الأسطوانة

ويتم إشعاله بواسطة شمعة الإشعال الموجودة ضمن أسطوانة الاحتراق، مما يؤدي وبشكل سريع جداً إلى بلوغ درجة حرارة حوالي 2500°C. بازدياد حجم الغاز مع تحرك الأسطوانة باتجاه الأسفل، فإن درجة الحرارة تنخفض خلال بضعة أجزاء من الألف من الثانية. يساعد هذا التبريد السريع على عدم تفكك NO.

4- مرحلة الطرد (Exhaust): تكتمل دورة الأسطوانة بطرد الغازات الداخلية والتي تتألف بشكل رئيسي من CO_2 و N_2، مع آثار من CO، وNO والمركبات الهيدروكربونية وO_2، إلى خارج المحرك عبر صمام الطرد المفتوح ومن ثم إلى العادم.

يعود السبب الرئيسي لإنتاج الفحوم الهيدروجينية غير المحترقة من أسطوانة المحرك إلى جدار التخميد (Wall Quench)، لكون الجدار بارد نسبياً، والذي يحيط بأسطوانة الاحتراق، يتم تخميد اللهب عند أبعاد عدة أجزاء بالألف من السنتيمتر قرب الجدار. يحتجز جزء من الفحوم الهيدروجينية كغاز متبقي ضمن الأسطوانة، وجزء آخر قد يتأكسد ضمن نظام العادم، أما الكمية المتبقية فتنطلق إلى الغلاف الجوي الخارجي كفحوم هيدروجينية ملوثة. يؤدي الضبط غير الملائم والتباطؤ إلى فشل المحرك مما يزيد الانبعاثات الهيدروكربونية. من الممكن عملياً إضعاف تأثير جدار التخميد، وذلك بتسخين جدار أسطوانة الاحتراق (كما هو الحال في المحركات التوربينية).



الشكل (3-18): المراحل الأربعة لدورة كاملة واحدة لمحرك الاحتراق الداخلي.

للتقليل من كمية الانبعاثات الهيدروكربونية للعادم يجب أن تتوافر عدة صفات في تصميم المحرك. حيث يمكن التقليل من فعل جدار التخميد، بتصميم يُنقص من النسبة، سطح/حجم غرف الاحتراق، وذلك بالتقليل من نسبة الضغط بالإضافة إلى زيادة الإزاحة لأسطوانة المحرك وزيادة زمن الدورة مقارنةً بكمية الوقود المحملة.

يساهم تأخر شرارة الاشتعال أيضاً، بتخفيض نسبة الانبعاثات الهيدروكربونية للعادم، ففي المحركات الاقتصادية، وذات القدرة المثالية، ينبغي لعملية الإشعال أن تطلق لتشعل اللهب قبل بلوغ أسطوانة الاحتراق إلى قمة مرحلة الضغط وبدء مرحلة الاحتراق. حيث لوحظ أن تأخر الشرارة حتى وصول الأسطوانة إلى نقطة أقرب من شمعة الاشتعال (النقطة الميتة العليا) ينقص من الانبعاثات الهيدروكربونية بشكل ملحوظ. يعود سبب هذا النقصان إلى نقصان فعالية النسبة سطح/حجم لغرف الاحتراق، وذلك يخفف من فعل جدار التخميد. أما السبب الثاني، فهو أنه عند تأخر الشرارة سوف تُنظف نواتج الاحتراق من الاسطوانات بشكل أسرع بعد الاحتراق. ولذلك يكون غاز العادم أكثر سخونةً وبالتالي تُحفز تفاعلات تحطم المواد الهيدروكربونية في نظام العادم.

تم مناقشة تأثير تغيير النسبة هواء/وقود في فقرة سابقة (دراسة أكاسيد النيتروجين في الغلاف الجوي)، وتم توضيح تأثير زيادة أو نقصان كمية الوقود في حجرة الاحتراق على انبعاث الفحوم الهيدروجينية. حيث تتناقص الانبعاثات

الهيدروكربونية بتناقص نسبة الوقود وزيادة نسبة الاحتراق الكامل للفحوم الهيدروجينية مترافقاً مع زيادة بانبعاث غاز أول أوكسيد النيتروجين.

أما بالنسبة لغازات العادم، فيستخدم مؤخراً وسائط مخففة للتلوث (محولات وساطية Catalytic converters)، ومساعدة على تحطيم الملوثات في غازات العادم. ومن أكثر الوسائط المستخدمة شيوعاً هي المحولات الوساطية الثلاثية (Three-way conversion catalyst)، ودعيت بذلك كونها تتألف من وحدة مفردة تستخدم لتحطيم الأصناف الرئيسية الثلاثة لملوثات عوادم السيارات (المركبات الهيدروكربونية وCO وNO_x). يعتمد هذا الوسيط على حساس دقيق لمستويات الأوكسجين في العادم والمرتبط مع جهاز ضبط إلكتروني للمحرك والذي يقوم بتدوير المزيج هواء / وقود ضمن نسب محددة مؤكسداً أحادي أوكسيد الكربون والهيدروجين والمركبات الهيدروكربونية (C_cH_h)، حسب التالي:

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (173\text{-}3)$$

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \qquad (174\text{-}3)$$

$$C_cH_h + (c + h/4)O_2 \rightarrow cCO_2 + h/2H_2O \qquad (175\text{-}3)$$

أما أكاسيد النيتروجين فيتم تحفيز تحولها إلى N_2 بواسطة أحادي أوكسيد الكربون أو المركبات الهيدروكربونية أو الهيدروجين، كما هو موضح في التفاعل التالي مع CO:

$$CO + NO \rightarrow 1/2\ N_2 + CO_2 \qquad (176\text{-}3)$$

تثبت عادة الوسائط ضمن العادم على ركيزة ذات مساحة سطحية كبيرة، والتي تتألف بشكل عام من الكورديريت (cordierite)، وهي عبارة عن مادة سيراميكية تتألف من الألومينا (Al_2O_3) والسيليكا وأوكسيد المغنيزيوم. تشبه الركيزة بشكلها قرص العسل، مما يسمح بتأمين سطح تماس أكبر ما يمكن مع غازات العادم. تصمم الركيزة وما فيها من وسائط بحيث تقاوم الضغط واختلاف الحرارة المفاجئ (من درجة حرارة المحيط إلى الدرجة 900°C تقريباً) خلال فترة دقيقتين تقريباً أثناء عملية الإقلاع.

تتألف المادة الوسيطة من مزيج معادن ثمينة (البلاتين والبلاديوم والروديوم)، بحيث تكون نسبتها (0.10%-0.15%) من جسم الركيزة. يساهم كل من Pt وPd بشكل فعال بأكسدة المركبات الهيدروكربونية وأول أوكسيد الكربون، ويلعب Rh دور الوسيط المرجع لأكاسيد النيتروجين. تتأثر عادة هذه الوسائط بالرصاص والكبريت، لذلك يتطلب أن يكون الوقود خالٍ من الرصاص والذي أصبح وقود المحركات المعياري. أما بالنسبة للكبريت، فهناك جدل كبير، منذ عام 1999، حول اقتراح تغيير القوانين لتخفيض كبير في مستويات تواجد الكبريت في الوقود.

2-15-3 تفاعلات بعض المركبات العضوية المشكلة للضباب الدخاني في الغلاف الجوي

تدخل بشكل عام، المركبات الهيدروكربونية في الغلاف الجوي بعدد من التفاعلات الكيميائية والكيميائية الضوئية، لتشكل العديد من النواتج الثانوية والمركبات الوسطية الضارة، مقارنةً بالمركبات الأصل غير المؤذية نسبياً، منها ينتج الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي.

تكون المركبات الهيدروكربونية (وأكثر المركبات العضوية) في الغلاف الجوي، غير ثابتة ترموديناميكياً تجاه عمليات الأكسدة. حيث تميل هذه المركبات للدخول عبر سلاسل من تفاعلات الأكسدة، تنتهي بتشكيل CO_2 أو دقائق صلبة قابلة للترسب أو مواد عضوية قابلة للانحلال (مثل الحموض والألدهيدات)، والتي تُزال بعد انحلالها بمياه المطر. بالإضافة إلى ذلك، يتشكل نتيجة للتفاعلات السابقة، مركبات لاعضوية ثانوية مثل الأوزون وحمض الآزوت.

3-15-3 لمحة عامة عن آليات وتفاعلات تشكل الضباب الدخاني

تم الإشارة سابقاً، إلى أن الشروط الكافية لتشكل الضباب الدخاني المؤكسد هو توافر المواد الهيدروكربونية في الجو الملوث، بالإضافة إلى NO والمصحوب بأشعة الشمس الحادة وفي شروط من الكتل الهوائية الراكدة. يقاس عادة مستوى الأكسدة بقياس عامل الأكسدة الكيميائي الضوئي الإجمالي gross photochemical oxidant والذي يعبر عن كمية المادة الموجودة في الغلاف الجوي والقادرة على أكسدة شاردة اليوديد إلى اليود الحر. تتضمن العوامل المؤكسدة الجوية بشكل أساسي الأوزون،

بالإضافة إلى H_2O_2، البيروكسيدات العضوية (ROOR')، الهيدروبيروكسيدات العضوية (ROOH) وفوق أوكسيد أسيتيل نترات كبيروكسي أستيل نترات (PAN).

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-NO_2$$ Peroxyacetyl nitrate (PAN)

يصنف عادة ثاني أوكسيد النيتروجين NO_2 كعامل مؤكسد كيميائي ضوئي، فهو يمتلك فعالية تمثل حوالي 15% من فعالية الأوزون O_3 في أكسدة شاردة اليوديد إلى اليود الحر.

تحتوي مركبات بيروكسي أسيل نترات والمركبات الأخرى المشابهة على مجموعة $C(O)OONO_2$– مثل بيروكسي بنزويل نترات (PBN)، وهو مهيج عيني قوي ومسيل للدمع. تنتج هذه المواد بفعل التفاعلات الكيميائية الضوئية، في الأجواء الحاوية على الألكِنات وNO_x، ويعد البيروكسي أسيل نترات PAN من المواد الخطرة والعوامل المؤكسدة القوية.

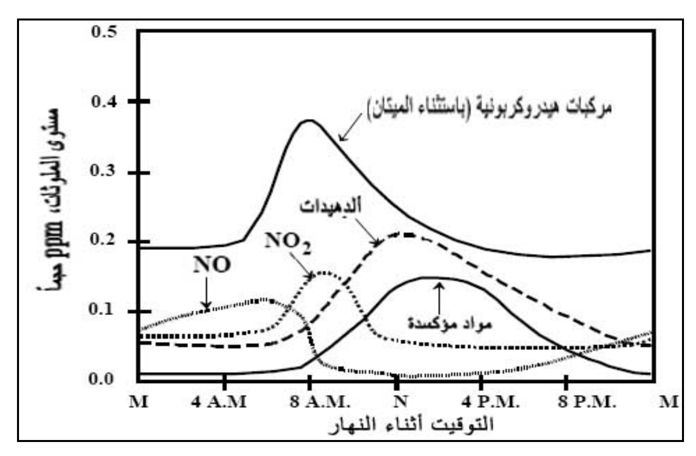
$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-NO_2$$ **peroxybenzoyl nitrate (PBN)**

بالإضافة إلى PAN وPBN، هناك بعض العوامل المؤكسدة العضوية النوعية الأخرى التي قد تكون مهمة في الأجواء الملوثة وهي: بيروكسي بروبيونيل نترات(PPN)، فوق حمض الخل $CH_3(CO)OOH$، أستيل بيروكسيد $CH_3(CO)OO(CO)CH_3$، بوتيل هيدروبيروكسيد $CH_3CH_2CH_2CH_2OOH$ وثالثي بوتيل هيدروبيروكسيد $(CH_3)_3COOH$.

درست تراكيز المواد المكونة للضباب الدخاني خلال ساعات اليوم المختلفة، حيث يبين الشكل (3-19)، اختلاف تراكيز كل من NO، NO_2، الفحوم الهيدروجينية، الألدهيدات، والمواد المؤكسدة.

تُظهر الأجواء الضبابية الدخانية على مدى ساعات اليوم اختلافات مميزة في مستويات كل من NO، وNO_2، والفحوم الهيدروجينية، الألدهيدات والمواد المؤكسدة. ويُظهر التفحص الدقيق انخفاض مستوى NO، بشكل ملحوظ بعد فترة قصيرة من

شروق الشمس، ويكون هذا الانخفاض مصحوباً بارتفاع مستوى NO_2 حتى الوصـــول إلى قمة بتركيزه. ترتفع مستويات الألدهيدات والمواد المؤكسدة أثناء منتــصف النهـــار (وبشكل خاص بعد هبوط تركيز NO إلى مستوى منخفض جــداً). يلاحـــظ أيــضاً أن تركيز الفحوم الهيدروجينية في الغلاف الجوي يكون أعظمياً عند ســـاعات الــصباح، ويتناقص خلال ساعات بعد الظهر.



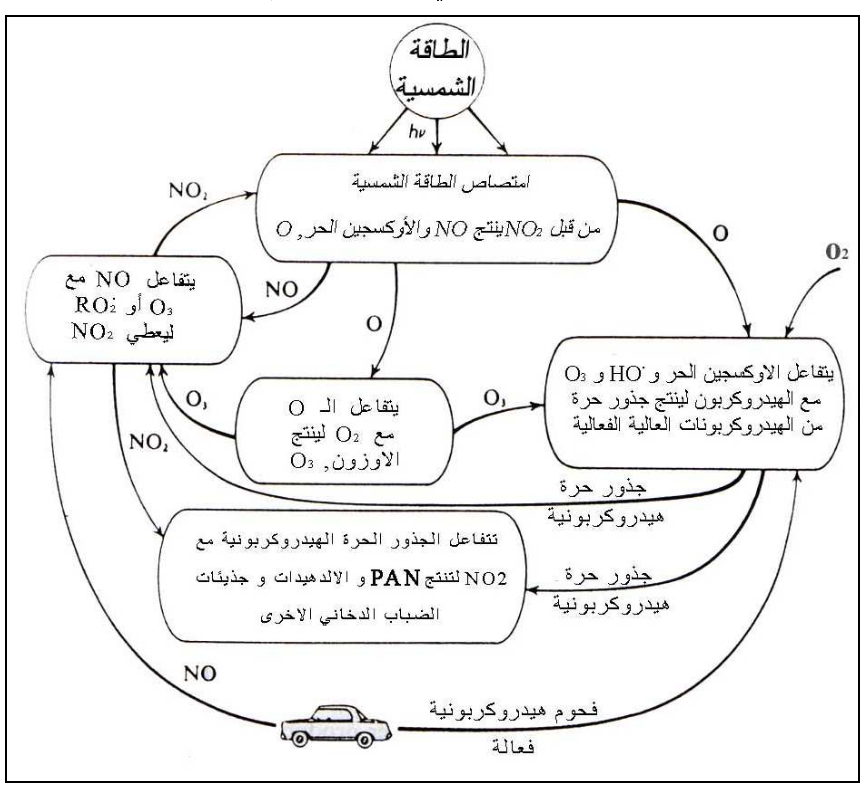
الشكل (3-19): تركيز الملوثات المتسببة بتشكل الضباب الدخاني أثناء تواقيت مختلفة من اليوم الكامل

حاول العلماء تفسير البيانات السابقة بتمعّن شديد، حيث لوحظ وجود تناقــضين والذين حيرا العلماء لعدة سنوات، التناقض الأول: ازدياد تركيز غـــاز ثـــاني أوكـــسيد النيتروجين NO_2 مع تناقص تركيز غاز أول أوكـــسيد النيتـــروجين NO. لكنـــه مـــن المعروف أن التفكك الضوئي لغاز ثاني أوكسيد النيتروجين يعطي الأوكـــسجين وغـــاز أول أوكسيد النيتروجين، مما يفرض تناقص تركيز NO_2 مع ازدياد تركيز NO وليس العكس.

التناقض الثاني: اختفاء المركبات الهيدروكربونية بشكل سريع، لا يمكن تفـــسيره على ضوء تفاعلاتها البطيئة مع الأوزون والأوكسجين الذري.

تُفسر هذه التناقضات وفقاً للتفاعلات المتسلسلة التي تتضمن التحول المتبادل بين NO وNO_2 وأكسدة المركبات الهيدروكربونيـــة وتـــشكل مركبـــات وســـطية فعالـــة وخصوصاً جذور الهيدروكسيل الحرة (HO•).

يوضح الشكل (3-20) تمثيلاً تخطيطياً للتفاعلات الكلية الحاصلة عند تشكيل الضباب الدخاني، ويبدأ التفاعل الكيميائي الضوئي، بوجود كل من أكاسيد النيتروجين، الفحوم الهيدروجينية الفعالة، والأوكسجين في الغلاف الجوي.



الشكل (3-20): مخطط توضيحي لكيفية تشكل الضباب الدخاني الفعال في الغلاف الجوي.

فسر اختلاف تركيز كل من الفحوم الهيدروجينية، وأول أوكسيد النيتروجين NO، وثاني أوكسيد النيتروجين NO_2، وفقاً للتفاعلات التسلسلية التالية:

1. التفاعل الكيميائي الضوئي المبدئي الذي يولد ذرة الأوكسجين

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda < 420\ nm) \rightarrow NO + O \qquad (177\text{-}3)$$

2. التفاعلات التي تتضمن ذرات وجزيئات الأوكسجين، بوجود جسم ثالث M ماص للطاقة، لإعطاء الأوزون الذي يتفاعل بسرعة مع أول أوكسيد الآزوت كما يلي:

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M \qquad (178\text{-}3)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (179\text{-}3)$$

وبسبب سرعة التفاعل الثاني، يبقى تركيز الأوزون (المؤكسد) منخفضاً حتى ينخفض تركيز أول أوكسيد النيتروجين إلى مستويات دنيا، وبذلك يساهم انطلاق أول أوكسيد النيتروجين من المحركات على بقاء مستويات O_3 عند تراكيز منخفضة.

3. إنتاج جذور عضوية حرة من المركبات الهيدروكربونية، RH:

$$O + RH \rightarrow R\bullet + \text{مركبات أخرى} \quad (180\text{-}3)$$

$$O_3 + RH \rightarrow R\bullet + \text{و/ أو مركبات أخرى} \quad (181\text{-}3)$$

حيث تمثل R جذر الكيلي (لا يحتوي أكسجين).

4. توليد سلاسل أو فروع فعالة ثم إنهاء التفاعل بعدة إحتمالات:

$$NO + ROO\bullet \rightarrow NO_2 + \text{و/ أو مركبات أخرى} \quad (182\text{-}3)$$

$$NO_2 + R\bullet \rightarrow \text{نواتج (مثل PAN)} \quad (183\text{-}3)$$

يعد النوع الأخير من التفاعلات، الأكثر شيوعاً أثناء إنهاء سلسلة تفاعلات الضباب الدخاني، وذلك لكون NO_2 مستقراً ويوجد بتراكيز عالية. وقد تنتهي السلاسل أيضاً بتفاعل الجذور الحرة مع NO أو بتفاعل جذري •R، أو قد تنتهي سلسلة التفاعلات بامتزاز أو تجمع الجذور على سطح جزيئة ما، مما يساهم في نمو جزيئة الرذاذ (الجسيمات العالقة في الغلاف الجوي).

يشترك عدد كبير من التفاعلات النوعية في تشكيل الضباب الدخاني، ويعد تفاعل تشكل الأوكسجين الذري (التفاعل(3-177)) التفاعل الأساس والبدئي للعديد من تفاعلات تشكل الضباب الدخاني والتي تتضمن الأوكسجين وأنواع مختلفة من أكاسيد النيتروجين:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (184\text{-}3)$$

$$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M \quad (185\text{-}3)$$

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 \quad (186\text{-}3)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (187\text{-}3)$$

$$O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M \quad (188\text{-}3)$$

$$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (189\text{-}3)$$

بالإضافة للتفاعلات السابقة، هناك العديد من التفاعلات التي تتضمن تفاعل أكاسيد النيتروجين في الغلاف الجوي والتي قد ينتج عنها أنواع هامة مختلفة من أكاسيد النيتروجين، وحمض الآزوتي (النتروز) وحمض الآزوت:

$$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5 \quad (190\text{-}3)$$

$$N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2 \quad (191\text{-}3)$$

$$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2 \quad (192\text{-}3)$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \quad (193\text{-}3)$$

يعد التفاعل الأخير بطيء نسبياً في الطور الغازي، والذي من الممكن أن يسرع بوجود سطوح تماس أخرى.

وجد سابقاً أن الجذور الحرة الهيدروكسيلية تتشكل بوجود الأشعة الضوئية بطرائق مختلفة في الغلاف الجوي. حيث يمكن أن تتشكل هذه الجذور بتفاعل الأوكسجين الذري المهيج مع الماء:

$$O^* + H_2O \rightarrow 2HO^\bullet \quad (194\text{-}3)$$

أو بالتفكك الضوئي لبيروكسيد الهيدروجين (الماء الاوكسجيني):

$$H_2O_2 + h\nu\ (\lambda < 350\ nm) \rightarrow 2HO^\bullet \quad (195\text{-}3)$$

أو بالتفكك الضوئي لحمض الآزوتي:

$$HNO_2 + h\nu \rightarrow HO^\bullet + NO \quad (196\text{-}3)$$

قد يدخل جذر الهيدروكسيل بتفاعلات مع بعض الأنواع اللاعضوية كأكسيد النيتروجين:

$$HO^\bullet + NO_2 \rightarrow HNO_3 \quad (197\text{-}3)$$

$$HO^\bullet + NO + M \rightarrow HNO_2 + M \quad (198\text{-}3)$$

أو أول أوكسيد الكربون:

$$CO + HO^\bullet + O_2 \rightarrow CO_2 + HOO^\bullet \quad (199\text{-}3)$$

تبين أن وجود الجذور الحرة الهيدروكسيلية في الغلاف الجوي يفسر العديد من البيانات المتناقضة في مستويات المواد المشكلة للضباب الدخاني. حيث يعد التفاعل

الأخير مهماً، كونه المسؤول عن اختفاء الكثير من CO الجوي وانتاج جذور الهيدروبيروكسيل $HOO^•$. إن أحد أهم التفاعلات اللاعضوية الرئيسية لجذور الهيدروبيروكسيل هو أكسدة NO إلى NO_2:

$$HOO• + NO \rightarrow HO^• + NO_2 \qquad (200\text{-}3)$$

وهذا ما يفسر التفاعلات التسلسلية السابقة، مع بقاء تركيز NO_2 بوجود الهيدروكربونات (أو CO) عند مستويات مرتفعة في الغلاف الجوي. أما تفاعل جذر الهيدروكسيل الحر مع بعض الفحوم الهيدروجينية، فيتم بشكل آني وبمجرد تلاقيهما، أي أن سرعة التفاعل تعتمد على سرعة الانتشار، وهذا ما يفسر سرعة اختفاء المركبات الهيدروكربونية من الغلاف الجوي:

$$RH + HO^• \rightarrow R^• + H_2O \qquad (201\text{-}3)$$

وبوجود الأوكسجين الجوي تتشكل جذور بيروكسيلية عضوية حرة:

$$R^• + O_2 \rightarrow ROO^• \qquad (202\text{-}3)$$

التفاعل الكلي:

$$RH + HO^• + O_2 \rightarrow ROO^• + H_2O \qquad (203\text{-}3)$$

تتفاعل الألكِنات غير المشبعة وذات الفعالية العالية بسرعة مع جذر الهيدروكسيل الحر، لاعطاء ناتج راديكالي:

$$R_2C{=}CR_2 + HO• \xrightarrow[\text{rapid}]{\text{Very}} R{-}\underset{R}{\overset{OH}{C}}{-}\underset{R}{\overset{R}{C}}• \rightarrow \text{Oxidation products} \qquad (204\text{-}3)$$

Radical adduct

قد تكون R مجموعة هيدروكربون أو ذرة هدروجين.

كذلك الحال تتفاعل الألكِنات مع ذرات الأوكسجين الحر معطية جذور حرة ثنائية Biradical، أو مع الأوزون فتعطي مركبات الأوزونيد Ozonides :

$$R_2C{=}CR_2 + O \rightarrow R{-}\underset{R}{\overset{\dot{O}}{C}}{-}\underset{R}{\overset{R}{C}}• \rightarrow \text{Oxidation products} \qquad (205\text{-}3)$$

Biradical

$$H_3C-CH=CH_2 + O_3 \rightarrow H_3C-\underset{\text{Ozonides}}{CH(O-O)(O)CH_2} \rightarrow \text{Oxidation products} \quad (206\text{-}3)$$

من جهة أخرى، تتفاعل الفحوم الهيدروجينية العطرية مع الجذور الهيدروكسيلية بتفاعلات إضافة متسلسلة، كما هو الحال لتفاعل البنزن في إنتاج الفينول:

$$C_6H_6 + HO^\bullet \rightarrow C_6H_6(OH)^\bullet \quad (207\text{-}3)$$

$$C_6H_6(OH)^\bullet + O_2 \rightarrow C_6H_5OH + HOO^\bullet \quad (208\text{-}3)$$

في حالة ألكيلات البنزن كالتولوين، يمكن أن يحدث هجوم جذور الهيدروكسيل على مجموعة الألكيل مؤدية لتفاعلات متسلسلة كتلك التي تتم مع الألكانات. أما الألدهيدات، المركبات الأكثر خطراً، إما أن تدخل في تفاعل مع $HO^\bullet$ لتشكل مركبات بيروكسي أسيتيل أو بيروكسيد:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + HO^\cdot + O_2 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OO^\cdot + H_2O \quad (209\text{-}3)$$

$$H_2C=O + HO^\cdot + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + HOO^\cdot + H_2O \quad (210\text{-}3)$$

أو قد تدخل بتفاعلات كيميائية ضوئية وبوجود الأوكسجين الجوي منتجة البيروكسيدات:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + h\nu + 2O_2 \rightarrow ROO^\cdot + CO + HOO^\cdot \quad (211\text{-}3)$$

$$H_2C=O + h\nu + 2O_2 \rightarrow CO + 2HOO^\cdot \quad (212\text{-}3)$$

وذلك ابتداء من تفاعل التفكك الضوئي:

$$CH_2O + h\nu\ (\lambda < 335\ nm) \rightarrow H^\bullet + HCO^\bullet \quad (213\text{-}3)$$

من الممكن أن تتفاعل جذور البيروكسيل مع بعضها البعض لتعطي فوق أوكسيد الهيدروجين الفعال وجذور الكوكسيل وجذور هيدروكسيل:

$$HOO^{\bullet} + HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (214\text{-}3)$$

$$HOO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow RO^{\bullet} + HO^{\bullet} + O_2 \qquad (215\text{-}3)$$

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow 2RO^{\bullet} + O_2 \qquad (216\text{-}3)$$

من الممكن أن يتفكك فوق أوكسيد الهيدروجين ضوئياً معطياً الجذور الحرة الهيدروكسيلية مجدداً:

$$HOOH + h\nu\ (\lambda < 350\ nm) \rightarrow 2HO^{\bullet} \qquad (217\text{-}3)$$

أما البيروكسيدات العضوية فقد تدخل بتفاعلات ضوئية مرحلية:

$$H_3COO^{\bullet} + HOO^{\bullet} \rightarrow H_3COOH + O_2 \qquad (218\text{-}3)$$

$$H_3COOH + h\nu\ (\lambda < 350\ nm) \rightarrow H_3CO^{\bullet} + HO^{\bullet} \qquad (219\text{-}3)$$

تجدر ملاحظة أنه، من أجل تفاعل فوتون ضوئي واحد، فإن كل تفاعل من التفاعلات الكيميائية الضوئية الأخيرة يُعطي ناتجين جديدين من الجذور الحرة.

من جهة أخرى، لوحظ أن إحدى أهم سلاسل التفاعل في عملية تشكيل الضباب الدخاني تبدأ بنزع ذرة الهيدروجين من الفحم الهيدروجيني بواسطة $HO^{\bullet}$، حيث يدخل الجذر الحر الناتج بتفاعلات تشكل جذور بيروكسيلية ومن ثم يساهم بأكسدة NO إلى NO_2:

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad (220\text{-}3)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \qquad (221\text{-}3)$$

$$ROO^{\bullet} + NO \rightarrow RO^{\bullet} + NO_2 \qquad (222\text{-}3)$$

بذلك يفسر التفاعل الأخير والتفاعل (3-200) سرعة تحول NO إلى NO_2، التناقض الذي حير العلماء في تحول المركبات المشكلة للضباب الدخاني.

إذا ارتبطت في جذر الكوكسيل $RO^{\bullet}$، ذرة الأوكسجين إلى ذرة الكربون المرتبطة بدورها مع هيدروجينات فإنه من المحتمل تشكل مركب كربونيلي وفق نمط التفاعل التالي:

$$H_3CO\bullet + O_2 \rightarrow H-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-H + HOO\bullet \qquad (223\text{-}3)$$

إن الإنتاج السريع للمركبات الكربونيلية الحساسة للضوء من جذور الكوكسيل هو محرض هام للمزيد من التفاعلات الكيميائية الضوئية الجوية. وفي غياب الهيدروجين القابل للانتزاع يحدث انشطار للجذر المرتبط بمجموعة الكربونيل:

$$H_3C-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-O\bullet \rightarrow H_3C\bullet + CO_2 \qquad (224\text{-}3)$$

من التفاعلات الآخرى المؤكسدة لـــ NO هي تفاعلها مع مركبات بيروكسي أسيل:

$$R-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-OO\bullet + NO + O_2 \rightarrow ROO\bullet + NO_2 + CO_2 \qquad (225\text{-}3)$$

أو قد تدخل بتفاعلات إضافة مع NO_2 ليتشكل بيروكسي أسيل نترات PAN، الملوثات الهوائية الأكثر خطورة والناتجة عن الضباب الدخاني:

$$R-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-OO\bullet + NO_2 \rightarrow R-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-OO-NO_2 \qquad (226\text{-}3)$$

عندما تكون R زمرة ميتيل يكون الناتج هو بيروكسي أسيتيل النترات. وبالرغم من كونه غير ثابت حرارياً، فإنه لا يتفكك ضوئياً بسرعة، بينما فقط يتفاعل ببطء مع جذور الهيدروكسيل الحرة $HO^{\cdot}$، ويمتلك قابلية منخفضة للانحلال بالماء، لذلك فإن الطريقة الرئيسية لفقدانه من الغلاف الجوي هي بالتفكك الحراري، التفاعل المعاكس للتفاعل (3-226).

قد تتشكل نترات الألكيل ونتريت الألكيل بتفاعل جذور الكوكسيل $RO\bullet$ مع ثاني أوكسيد النيتروجين وأول أوكسيد النيتروجين على التوالي:

$$RO^{\bullet} + NO_2 \rightarrow RONO_2 \qquad (227\text{-}3)$$

$$RO^{\bullet} + NO \rightarrow RONO \qquad (228\text{-}3)$$

تعد تفاعلات إضافة NO_2، وNO هذه ضمن التفاعلات الهامة لإنهاء سلاسل تفاعلات الضباب الدخاني. بذلك نجد أن سلسلة تفاعلات تشكل الضباب الدخاني، تبدأ بأكاسيد النيتروجين وتنتهي بها، ومن ثم يؤدي ارتفاع نسبة أكاسيد النيتروجين المنطلقة

إلى الغلاف الجوي من المحركات، إلى تسارع تشكل الضباب الدخاني، لذلك يجب الحد من انطلاق هذه الأكاسيد.

بالإضافة إلى ما ذكر، يجب الأخذ بعين الاعتبار نوعية الفحوم الهيدروجينية التي تدخل في عملية تشكيل الضباب الدخاني، وذلك بغرض تطوير استراتيجيات للسيطرة عليها، حيث من المفيد معرفة الفحوم الهيدروجينية الأكثر فعالية بذلك يمكن أن يُقلل من إطلاقَها. بدراسات الضباب الدخاني، أفضل ما تستند إليه فعَّالية الفحم الهيدروجيني هو تفاعلها مع جذور الهيدروكسيل. فعلى سبيل المثال، تُنسب فعالية الميتان، الفحم الهيدروجيني الأقل فعاليةً مع نصف عمر جوي يتجاوز 10 أيام، إلى القيمة 1.0. (على الرغم من فعاليته المنخفضة، فإن الميتان يتواجد في الجو بوفرة وبالتالي يُحسب له جزء هام من تفاعلات جذور الهيدروكسيل الكلية). وبالمقابل فإن مادة β-pinene، المنتج من قبل أشجار الصنوبر ونباتات أخرى، فعالية تساوي 9000 مرة تقريباً من فعالية الميتان، وd-limonene المنتج من قشر البرتقال فعالية تزيد بحوالي 19000 مرة عن فعالية الميتان.

4-15-3 جذر النترات في الغلاف الجوي الملوث بالضباب الدخاني

تم ملاحظة وجود جذر النترات NO_3 ولأول مرة في طبقة التروبوسفير من الغلاف الجوي في العام 1980، حيث أدركت أهمية وجوده في الغلاف الجوي الملوث، وخصوصاً في الليل. يتشكل هذا النوع بتفاعل NO_2 مع O_3 وفق التفاعل التالي:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad (229\text{-}3)$$

يوجد هذا الجذر في حالة توازن مع NO_2:

$$NO_2 + NO_3 + M \leftrightarrow N_2O_5 + M \qquad (230\text{-}3)$$

حيث M جسم ثالث ماص للطاقة.

تبقى أثناء ساعات النهار مستويات NO_3 منخفضة، عادةً بعمر حوالي خمس ثوان عند فترة الظهيرة، وذلك بسبب تفككها الضوئي:

$$NO_3 + h\nu\ (\lambda < 700\ nm) \rightarrow NO + O_2 \qquad (231\text{-}3)$$

$$NO_3 + h\nu\ (\lambda < 580\ nm) \rightarrow NO_2 + O \qquad (232\text{-}3)$$

تصل أثناء الليل، وفي الغلاف الجوي الملوث، مستويات NO_3 لحوالي 8×10^7 جزيئة في cm^{-3} مقارنة مع حوالي 1×10^6 جزيئة في cm^{-3} لجذور الهيدروكسيل الحرة. بالرغم من أن جذور الهيدروكسيل تتفاعل أسرع بحوالي 10 إلى 1000 مرة من NO_3، فإن التراكيز الأكثر إرتفاعاً لهذا الأخير تعني أنه مسؤول عن معظم الكيمياء الجوية التي تحدث أثناء الليل. يدخل جذر النترات بتفاعلات إضافة مع الروابط المضاعفة في الألكِنات مؤدياً لتشكيل أنواع مختلفة من الجذور الفعالة التي تشارك بتفاعلات الضباب الدخاني.

5-15-3 النواتج اللاعضوية عن الضباب الدخاني

إن المركبين الرئيسيين للنواتج اللاعضوية من الضباب الدخاني هما الكبريتات Sulfate، والنترات Nitrate، حيث يمكن أن تساهم مع أكاسيد النيتروجين والكبريت، بالعديد من مظاهر التلوث منها المطر الحامضي، والتآكل، والرؤية المنخفضة، بالإضافة لتأثيراتها السيئة على الصحة.

بالرغم من كون آلية أكسدة SO_2 وH_2S في جو نظيف بطيئة نسبياً فإن هذه العملية تكون أسرع بكثير تحت الظروف الضبابية الدخانية. وكنتيجة لذلك فإن ثاني أوكسيد الكبريت المتعرض للضباب الدخاني يمكن أن ينتج تراكيز مرتفعة جداً من الكبريتات والتي قد تُفاقم الظروف الجوية السيئة أصلاً.

يمكن لعدة مركبات كيميائية مؤكسدة في الضباب الدخاني أن تؤكسِد SO_2، والتي تتضمن O_3، وNO_3، وN_2O_5، بالإضافة إلى الجذور الفعالة وخصوصاً •HO، و•HOO، وO، و•RO، و•ROO. إن التفاعلين الرئيسيين البدئيين هما تفاعل نقل الأوكسجين أو إضافة •HO:

$$SO_2 + O \rightarrow SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4, \text{ sulfates} \qquad (233\text{-}3)$$

$$HO\bullet + SO_2 \rightarrow HOSOO\bullet \qquad (234\text{-}3)$$

يمكن أن يدخل الناتج عن التفاعل الأخير بتفاعلات إما مع الأوكسجين أو أكاسيد النيتروجين أو المركبات الهيدروكربونية مشكلاً الكبريتات، أو مركبات كبريتية، أو مركبات عضوية كبريتية.

تتشكل النترات اللاعضوية أو حمض الآزوت بعدة تفاعلات في الضباب الدخاني. ومن بين التفاعلات الهامة المشكلة لحمض الآزوت هو تفاعل N_2O_5 مع الماء، وتفاعل إضافة جذر الهيدروكسيل إلى NO_2. يتفاعل حمض الآزوت المتشكل بواسطة هذه التفاعلات مع الأمونيا في الجو لتتشكل نترات الأمونيوم، أو أملاح نترات أخرى:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \qquad (235\text{-}3)$$

6-15-3 التأثيرات الضارة للضباب الدخاني

تحدث التأثيرات الضارة للضباب الدخاني بشكل رئيسي على كل من صحة وراحة الإنسان، وتضرر المواد، وتأثيرات على الغلاف الجوي وأيضاً على النباتات.

رغم أن التأثيرات السيئة الرئيسية للضباب الدخاني على صحة الإنسان معروفة إلا أن المستويات التي يكون فيها التعرض للضباب الدخاني مؤثراً غير مقاسة. حيث اقترحت وكالة حماية البيئة الأمريكية إدخال معايير بيئية نوعية للأوزون الجوي (يجب ألا يتعرض الإنسان لجو من الضباب الدخاني يزيد فيه تركيز الأوزون عن 0.08ppm لمدة ثماني ساعات). وإذا زاد التركيز عن 0.15 ppm، يتسبب بسعال، وتقبض قصبي، تخرش وتهييج أغشية الجهاز التنفسي المخاطية. بالإضافة للأوزون، تعد بيروكسي أسيل نترات والألدهيدات الموجودة في الضباب الدخاني مواد مهيجة للأعين. من جهة أخرى، يؤثر الضباب الدخاني على مستوى الرؤية نتيجة تشكل جزيئات الرذاذ المتبلمرة عن الجزيئات الأصغر منها، والمؤلفة من مركبات عضوية ناتجة عن عمليات الأكسدة والمحتوية على الأوكسجين. حيث أظهرت الدراسات وجود زمر وظيفية مختلفة في رذاذ الضباب الدخاني العضوي كالكحولات، والألدهيدات، والكيتونات، والحموض العضوية، والإسترات، والنترات العضوية، بالإضافة إلى الفحوم الهيدروجينية ذات الأصل النباتي.

تتأثر الكثير من المواد بتعرضها لمكونات الضباب الدخاني، فالمطاط يتشقق ويقل عمره الافتراضي، وُظف اختبار تشقق المطاط للكشف عن وجود الأوزون. حيث يهاجم الأوزون المطاط الطبيعي، والمواد البوليميرية المشابهة، محطما الروابط الثنائية:

$$\left[-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{}{\underset{H}{C}}=\overset{CH_3}{C}-\overset{H}{\underset{H}{C}}- \right]_n + O_3 \rightarrow R-\overset{H}{C}\langle O-O,O \rangle \overset{CH_3}{C}-R' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' \quad (236\text{-}3)$$

Rubber polymer

أما النباتات فهي موضع اهتمام خاص، حيث تتأثر بالعوامل المؤكسدة المترافقة في جو من الضبابي الدخاني. المؤكسدات الثلاثة الرئيسية هي الأوزون وأكاسيد النيتروجين وPAN الذي يمتلك السمية الأعلى على النباتات، حيث يحول سطوح الأوراق الفتية إلى اللون البرونزي ويجعل ملمسها زجاجياً. إن التعرض عدة ساعات لجو يحتوي على PAN عند مستويات تتراوح بين 0.05-0.02ppm يُتلف النباتات. وتعد مجموعة السلفوهيدريل في بروتينات الكائنات الحية هي الأكثر تأثراً بالضرر الذي تسببه هذه المركبات.

تتشكل هيدروبيروكسيد الألكيل في ظروف الضباب الدخاني بتفاعل جذور بيروكسي الألكيل مع جذور الهيدروبيروكسي $HOO^{\bullet}$، والتي من المحتمل أن تؤكسد الأسس النيتروجينية في DNA مسببةً تأثيرات وراثية سيئة:

$$H_3COO^{\bullet} + HOO^{\bullet} \rightarrow H_3COOH + O_2 \qquad (237\text{-}3)$$

يبقى الأوزون المركب الأكثر تهديداً في الضباب الدخاني بالنسبة للنباتات، نظراً للسمية المنخفضة لأكاسيد النيتروجين والمستويات المنخفضة من PAN والهيدروبيروكسيدات والمؤكسدات الأخرى الموجودة في الضباب الدخاني. ويتجسد هذا الضرر على أوراق الليمون حيث تظهر بقع صفراء مميزة على أوراقه الخضراء، وقد يحدث انخفاض في نمو النباتات دون وجود إصابات مرئية فيها.

قد يُخفض التعرض للأوزون (0.06ppm) لفترة قصيرة، معدلات عملية التركيب الضوئي بشكل مؤقت إلى النصف، مما يتسبب بأضرار مادية وبيئية كبيرة، ففي كاليفورنيا مثلاً، تُقدر تكلفة تضرر المحاصيل بالأوزون وبملوثات كيميائية ضوئية أخرى كل عام بملايين الدولارات.

16-3 التعتيم الأرضي Global Dimming

يقصد بهذا المصطلح، التناقص التدريجي لكمية أشعة الشمس الواردة إلى سطح الكرة الأرضية، عن تلك الملاحظة منذ عدة عقود (منذ بدء القياس النظامي لكمية

الأشعة الواردة)، ويقدر هذا التناقص بحوالي 4% في العقود الثلاث من 1960 حتى 1990. بدأ العلماء بملاحظة مدى تناقص الطاقة الشمسية الواصلة إلى الأرض، من خلال دراسة نمو النباتات وتبخر المياه، فبدأوا بدراسة يومية تقوم على قياس مدى التبخر من أوعية خاصة عند أزمنة مختلفة يومياً وعلى مدى العام، فلاحظوا تناقص معدل التبخر بالنسبة للسنوات السابقة، مما يشير فعلاً إلى تناقص الطاقة الشمسية الواصلة إلى الأرض. يتغير هذا التأثير باختلاف المنطقة، فمثلا بمقارنة قياسات أشعة الشمس بين خمسينات وتسعينات القرن الماضي، وجد أن هناك نقص بنسبة 30% على روسيا، 16% على بريطانيا، و 10% على أمريكا.

1-16-3 السبب والتأثيرات Causes and effects

يعتقد أن سبب تناقص كمية الطاقة الواردة إلى سطح الكرة الأرضية، ونشوء ظاهرة التعتيم الارضي، يعود لكثرة الملوثات والانبعاثات الغازية المنتشرة في الغلاف الجوي، بما فيها الانبعاثات الناتجة عن احتراق الوقود والرذاذ الحاوي على الكبريتات، وثاني أكسيد الكربون، والرماد، والسناج (هباب الفحم) بالإضافة إلى الانبعاثات الناتجة عن الطائرات Contrails. تشكل هذه الملوثات عدداً كبيراً من نوى التكاثف المسؤولة عن احتجاز جزيئات الماء المتبخر ضمن الغلاف الجوي. بازدياد التلوث يزداد عدد النوى التي قد يتكاثف عليها بخار الماء الجوي. من المعروف أنه عند تشكل الغيوم، يتكاثف بخار الماء الجوي على نوى التكاثف الموجودة في الغلاف الجوي لتتشكل قطيرات الغيوم (أبعادها بين 0.04-0.2 mm)، تبقى هذه القطيرات معلقةً في الغلاف الجوي حتى تتجمع مشكلة حبيبات المطر الأكبر حجمًا (ابعادها في المجال 0.5-4mm) والأكثر كثافةً، لتصبح قابلةً للهطول بشكل أمطار. بذلك فإنه عند التلوث وبالازدياد الهائل بعدد نوى التكاثف الموجودة في الغلاف الجوي، تحتجز كل نوية بعض جزيئات الماء، فيتوزع الماء الموجود في الغلاف الجوي على عدد أكبر من النوى، مما يقلل فرص تكاثف قطيرات الغيوم ونموها إلى احجام أكبر (إلى حجم قطيرة المطر). تبقى بذلك هذه النوى المحتجزة لجزيئات الماء بشكل غيوم كثيفة معلقة في الغلاف الجوي ولاتملك الحجم أو الكثافة اللازمة لتهطل (أي أن، نفس كمية الماء الجوي متوزعة على عدد أكبر من نوى التكاثف). تشكل الغيوم المؤلفة من هذه القطيرات المعلقة طبقة من

المرايا العاكسة، والتي تعكس جزء هام من الأشعة الشمسية إلى الفضاء الخارجي وتمنع وصول جزء هام من الطاقة الشمسية إلى سطح الأرض.

من المعلوم أن أشعة الشمس تحت الحمراء هي المسبب الرئيسي لتبخر الماء من البحر، كما أن لها دوراً في الوضع الطبيعي لدورة الرياح في وحول الكرة الأرض، بذلك فإن التأثير المناخي لهذه الظاهرة يكون معقد، وتختلف وفقاً للتوقيت الفصلي، أو وفقاً للمنطقة، أو الارتفاع. فعادةً تسود إعاقة أشعة الشمس الواردة خلال ساعات النهار، مما يتسبب بتأثير تبريدي. من جهة أخرى، تبطء إعاقة إعادة اصدار الاشعاعات الحرارية عن الكرة الارضية إلى الفضاء الخارج عملية خسارة الحرارة الأرضية.

من المؤثرات الأخرى لظاهرة التعتيم الأرضي، هي ظهور مشاكل بيئية وصحية متنوعة والتي يمكن تصنيفها وفق النقاط التالية:

١- مشاكل صحية تنفسية للكائنات الحية بسبب الانبعاثات الملوثة، مثل السناج وهباب الفحم والتي تبقى معلقة في الغلاف الجوي لفترات طويلة.

٢- مشاكل بيئية مثل التسبب بتشكل أمطار حامضية واحتباس حراري.

٣- مشاكل للحياة البيئية وذلك بتغير نسب الهطول المطري، وما يترافق معه من تصحر بعض المناطق وزيادة بنسب الرطوبة في مناطق أخرى.

2-16-3 طرق القياس Methurment methodology

إن أغلب أجهزة قياس الإشعاعات الشمسية الواصلة إلى الأرض متوضعة على سطح القشرة الأرضية، لذلك فإنه لكي نفهم سبب هذه الظاهرة وطرق التخلص منها نحتاج لابتكارات جديدة في هذا المجال وإلى دراسات أكثر عمقاً.

تعد دراسة تبخر الأوعية وملاحظة تغير مستوى المياه فيها من الدراسات البسيطة، سهلة التكرار وغير مكلفة مادياً. يستخدم لهذه الانواع من الدراسة أوعية السقي الزراعية، والمنتشرة في جميع أنحاء العالم، حيث تم جمع المعلومات لحوالي نصف قرن مضى. بالاضافة لكمية الطاقة الشمسية الواردة، تتأثر المعلومات الناتجة عن هذا النوع من الدراسة بمؤثرات أخرى، والعاملين الأكثر تأثيراً هما، اختلاف

ضغط البخار وسرعة الرياح، أما درجة حرارة المنطقة فتعد عامل يمكن إهماله. تثبت القراءات الناتجة عن هذه التجارب وجود ظاهرة التعتيم الأرضي، حيث أن كمية التبخر تتناقص بازدياد ظاهرة الدفيئة الجوية، مما يفرض العكس.

عززت المعلومات المأخوزة عن مستوى تبخر الأوعية، المعلومات المأخوذة من مقايس مستوى الأشعة Radiometer ومقياس كثافة تدفق الأشعة الشمسية Pyranometer (واط لكل متر مربع)، وتم التعديل بالتوافق مع المعادلات الرياضية للأرصاد الجوية.

3-16-3 علاقة التعتيم الأرضي بظاهرة الدفيئة الجوية

بالنظر لما تتعرض له الكرة الأرضية في الوقت الحالي من تعتيم ودفيئة جوية هناك بعض التضارب بالآراء فيما يتعلق بتداخل هاتين الظاهرتين. حيث يعتقد بعض العلماء أن تأثير ظاهرة التعتيم الأرضي يحجب إلى حد ما ظاهرة الدفيئة الجوية، وأن حل مشكلة أو ظاهرة التعتيم الأرضي من الممكن أن يساعد على زيادة التنبؤ بدرجات حرارة الغلاف الجوي في المستقبل. حيث نشر أحد العلماء Beate Liepert: "*أننا نعيش في عالم تسود فيه ظاهرتي الدفيئة الجوية بالإضافة إلى ظاهرة التعتيم الأرضي، ونحن حالياً نتخلص من ظاهرة التعتيم، بذلك فإن ظاهرة الدفيئة هي التي سوف تسود، أي أن العالم سوف يصبح أكثر دفءً*". حيث يعتقد من يؤيد هذا الفكر أن كمية الطاقة المحجوبة بالتعتيم هي أحد أهم المشاكل الأساسية في التغيرات المناخية العالمية، والتي تؤثر بشكل ملموس على الدفيئة الجوية.

من جهة أخرى، يعتقد فريق آخر من العلماء عكس ما ذكر سابقاً، أي أن التفاعلات المتبادلة بين الظاهرتين ونتائجها الملموسة على التغيرات المناخية ليس بتأثيرين متعاكسين. حيث يعتقد هذا الفريق أن ظاهرة التعتيم الأرضي تؤثر على ظاهرة الدفيئة الجوية بحجبها لأشعة الشمس والتي لولاها لكان من الممكن أن تؤدي إلى تبخر جزيئات الماء ومن ثم ارتباطها بالملوثات. كما وجد سابقاً، تصنف جزيئات الماء ضمن عناصر الدفيئة الجوية (والتي تساعد على ارتفاع درجة حرارة الغلاف الجوي). من جهة أخرى، تقلل الهطولات المطرية من تأثير ظاهرة التعتيم، حيث تغسل

هذه الهطولات كل من الملوثات والجسيمات العالقة في الغلاف الجوي، والمسببة لظاهرة التعتيم أصلاً.

من الأبحاث العلمية المؤيدة لرأي الفريق الثاني هي ملاحظة تأثير الجسيمات المعلقة في الغلاف الجوي في مناطق الجنوبية والشرقية من القارة الآسيوية. حيث وجد أن جسيمات السناج العالقة، والتي من المفترض أن يزيد وجودها من ظاهرة التعتيم، تضخم دفيئة الغلاف الجوي بحوالي 50%.

تقوم بعض الدراسات المؤيدة للاعتقاد أن التعتيم يحجب تأثير الدفيئة، على إمكانية استغلال ظاهرة التعتيم وتحفيزها بشكل متعمد، وذلك بحرق (متعمد) للكبريت أو نثر بعض الرماد في التروبوسفير، محاولة للتقليل من ظاهرة الدفيئة الجوية والمحافظة على درجة حرارة الكرة الأرضية. معتمدة بذلك على الدراسات النظرية والتي تتلخص بأن ارتفاع مستوى المواد العاكسة للأشعة، يؤدي إلى إنخفاض تأثير زيادة كمية CO_2 في الغلاف الجوي. لكن وفقاً لهذا المنطلق فإن الكرة الأرضية سوف تواجه عدة مشاكل منها:

- إستخدام الكبريت يؤدي بدوره إلى مشاكل صحية وأخرى بيئية كالأمطار الحامضية وما ينشئ عنها.
- إستخدام الرماد والسخام يؤدي أيضاً بدوره مشاكل صحية.
- ظاهرة التعتيم تؤدي إلى مشاكل بيئية كتغير بكمية التبخر وكمية الهطولات وبالتالي تعديل بمنسوب المياه.
- يؤدي الجفاف، أو بجهة معاكسة، الزيادة بمعدل الهطولات المطرية إلى مشاكل زراعية.
- المواد المنثورة لها عمر قصير نسبياً في الغلاف الجوي.

مما ورد سابقاً وبغرض التقليل من تأثير الدفيئة، يستبعد تماماً نثر أو زيادة الانبعاثات الملوثة للغلاف الجوي لما ينشئ عنها من مشاكل تحكم بالمواد المنثورة بالإضافة للمشاكل الصحية.

الفصل الرابع

الغلاف المائي

The Hydrosphere

1-4 نوعية وكمية الماءِ Water Quality and Quantity

تعد نوعية مياه الشرب، عبر التاريخ، أحد أهم العوامل التي تحدد رفاهية الشعوب. فقد أبادت الأوبئة المرضية، أو الجراثيم المنقولة عبر المياه، مدناً بأكملها. وأدت المياه الملوثة طبيعياً إلى معاناة الناس لجبرها على شرب هذه المياه، أو استعمالها في عمليات الري الزراعي. لقد تم حتى الآن الإحاطة بمشاكل الأوبئة المنقولة عبر المياه في المدن الصناعية المتطورة، لكنها ما زالت تنمو بشكل أسوأ في المناطق أو الدول الفقيرة، خاصةً في الدول ذات الكثافة السكانية الكبيرة، بحيث تعجز عن تقديم مياه الشرب السليمة، أو حتى معالجة نفاياتها المائية.

بالإضافة إلى تلوث المياه، فقد أدت التغيرات المناخية، إلى تحولات ملحوظة على نوعية وتوزع المياه. حيث تسبب الجفاف الذي طرق بعض مناطق القارة الافريقية، في الثمانينات من القرن الماضي، إلى كوارث هائلة بالمحاصيل الزراعية، إضافة إلى المجاعات. من ناحية أخرى، تسببت الفيضانات عام 1997 بغرق العديد من مناطق شمال داكوتا Dakota في القارة الأمريكية، وفي عام 1998، قتل إعصار ميتش Hurricane Mitch الآلاف من سكان وسط القارة الأميريكية. وتتزايد العديد من الحوادث في الكثير من أنحاء العالم، يعود السبب الرئيس لها، إلى اضطرابات بتوزع المياه. حيث زاد الاهتمام بمشاكل ونوعية وكمية المياه في الكرة الأرضية، بسبب ازدياد الطلب مع ازدياد التعداد السكاني، وازدياد التلوث والاستهلاك غير المدروس للمصادر الطبيعية.

يعد الماء من العناصر الهامة في الطبيعة حيث يغطي حوالي 70% من مساحة الكرة الأرضية، ويدخل كعنصر أساسي من عناصر الحياة عامةً، ووسط تعيش

وتنشأ به أحياء أخرى، بالإضافة إلى كونه وسط ملائم تنتقل عبره كميات لا بأس بها من المواد والطاقة.

تعد الكيمياء المائية، أحد فروع علم كيمياء البيئة، وتتضمن دراسة الظواهر الكيميائية في الينابيع، الأنهر، البحيرات، مصبات المياه، المحيطات والمياه الجوفية، بالإضافة لتوزع واضطراب دورة المواد الكيميائية في المياه الطبيعية. حيث تتطلب هذه الدراسات، التفهم المنطقي لكل من منابع وطريقة انتقال وخواص وتركيبة المياه. فالمواد والتفاعلات الكيميائية التي تحدث ضمن الأوساط المائية تتأثر بشكل كبير بالشروط البيئة المحيطة (التماس مع الجو، التربة، الصخور، أو وجود نظم لحياة طبيعية). مثلاً، تختلف خواص الماء الموجود بتماس مع الغلاف الجوي عن ذاك الموجود في قاع البحيرات، بالإضافة إلى أن نوعية المواد الكيميائية الموجودة في وسط ما تتأثر بنوعية الأحياء الموجودة فيه. لذا فإنه لمناقشة كيمياء الأوساط المائية يجب الأخذ بعين الاعتبار جميع تلك المؤثرات.

يدعى العلم الذي يدرس الموارد المائية بالهيدرولوجي Hydrology، ويقسم إلى عدة فروع. فرع الليمنولوجيا Limnology، الذي يدرس صفات المياه العذبة، ويتضمن دراسة كل من الخواص الفيزيائية، والكيميائية ونوعية الأحياء فيها، والذي يختلف تماماً عن الفرع الذي يدرس علم المحيطات Oceanography. فالصفات الكيميائية ونوعية الأحياء الموجودة في المحيطات فريدة من نوعها، من ناحية العمق واحتوائها على تراكيز مرتفعة من الأملاح.

من المعروف أن مياه الكرة الأرضية Hydrosphere تتوزع في خمسة أجزاء، الجزء الأكبر موجود في المحيطات والبحار، وجزء بشكل غازي في الجو المحيط والمتسبب بالرطوبة الجوية والغيوم، وجزء موجود بشكل صلب كالجليد المتجمع في المناطق القطبية الثلجية. بالإضافة إلى المياه السطحية الموجودة في البحيرات والأنهار والينابيع. أما الجزء الأخير فهو المياه الجوفية. هناك اتصال مباشر بين الأجزاء الخمسة للمجال المائي، والذي ينتج عنه الدورة المائية الكلية في القشرة الأرضية.

يلعب الإنسان دوراً كبيراً في التأثير على دورة المياه الطبيعية في القشرة الأرضية، حيث تتهدد مصادر المياه في كثير من المدن الصناعية الكبرى، نتيجة رمي المواد الكيميائية السامة الناتجة عن التقدم الهائل الذي أخذ بالتزايد بعد الثورة الصناعية في تصنيع واستخدام هذه المواد. والذي جعل من مياه الأنهار والبحار مكان لطرح النفايات الصناعية والفضلات البشرية، ناهيك عن ارتشاح أو تسرب المواد الكيميائية من النفايات السائلة أو الصلبة أو حتى من أوعية المعالجة إلى المياه الجوفية، والذي يؤثر بشكل ما على مياه الشرب والحياة المائية وحتى على خصوبة التربة. من جهة أخرى، إن ازدياد الغطاء الزراعي كنقصانه، له تأثير سلبي على توزع الثروة المائية وعلى البيئة المحيطة، حيث يؤدي إلى زيادة الأمطار والطمي والذي يؤدي بدوره إلى ازدياد المغذيات الطبيعية في المياه السطحية، مما يؤثر بالتالي على دورة الأحياء الطبيعية في هذه الأوساط. أما نقص الغطاء الزراعي فيؤدي بدوره إلى التصحر، وما ينتج عنه من مياه مالحة.

إن الفهم الكامل لمشاكل المياه ومنابع تلوثه وطرق حل مشاكل التلوث هذه مرتبط بشكل وثيق بعلم البيئة المائي وبفهم كامل لكيمياء وتفاعلات هذه البيئة.

2-4 خواص المياه The specifications of water

للماء عدة خواص فريدة تجعله أساساً للحياة، والتي تعود إلى كونه:

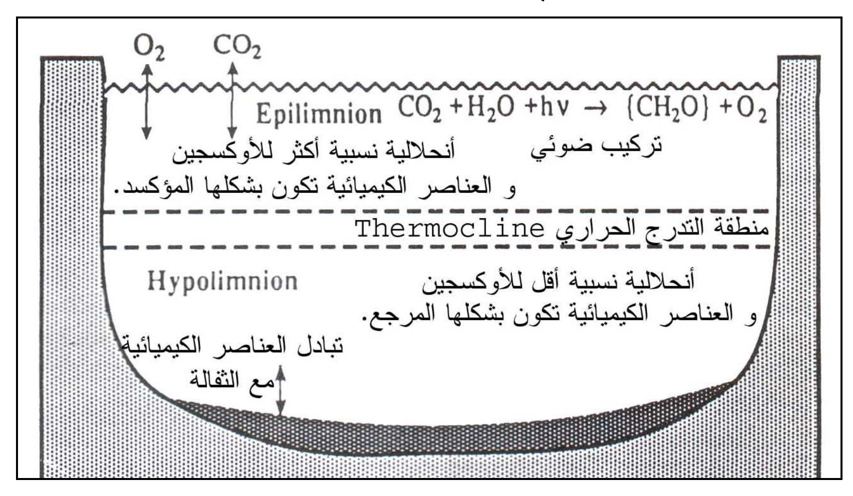
- يشكل روابط هيدروجينية، مما يجعله محل جيد للكثير من المواد ووسطاً لانتقال المغذيات الطبيعية والجراثيم والفضلات.
- ارتفاع قيمة ثابت العزل، مما يعطيه أيضاً خاصة المحل الجيد للكثير من الشوارد المعدنية.
- يأخذ الماء بين السوائل، أعلى قيمة للسعة الحرارية (عدا الأمونيا). حيث تبلغ قيمة السعة الحرارية للماء $1\ cal\ .g^{-1}.deg^{-1}$ لذلك فإنه يتطلب حرارة عالية (أو كمية طاقة كبيرة) لتغيير معقول بدرجة حرارة كتلة معينة من الماء. وبذلك يعد وجود الماء عاملاً مثبتاً لدرجة حرارة وسط جغرافي معين، بالإضافة إلى كونه أحد العوامل

المساعدة في عدم التغير المفاجئ بدرجة حرارة الأوساط المائية، مما يحمي أو يقي الأحياء المائية من التغيرات الحرارية المفاجئة.

- كمية الحرارة اللازمة لتبخير واحد غرام من الماء هـــي cal/g 585. وهـــي كميـــة مرتفعة نسبياً، تساعد على الثبات الحراري للوسط الجغرافي المحيط كما تؤثر على الانتشار الحراري وانتشار بخار الماء بين الأوساط المائية والجو المحيط.
- يملك الماء كثافة أعظمية عند الدرجة °4C، وهي أعلى بقليل مـــن درجـــة تجمـــده. وبذلك يصعد الجليد الأقل كثافة ويطفو على سطح الماء، ممـــا يبقـــي علـــى حيـــاة الكائنات المائية في الأعماق.

3-4 التطابق الحراري في الأوساط المائية Thermal stratification

تتأثر نوعية الحياة والخواص الكيميائية بشكل كبير، بالخواص الفيزيائية للأوساط المائية. فأثناء تعاقب فصول السنة وكنتيجة للعلاقة الغريبة بين الكثافة ودرجة الحرارة في الأوساط المائية، تتشكل طبقات متمايزة في المياه الراكدة مثل البحيرات، الشكل (4-1). ففي فصل الصيف وبفعل الأشعة الشمسية تسخن الطبقة السطحية Epilimnion، وبسبب انخفاض كثافة هذه الطبقة الدافئة نسبياً، فإنها سوف تطفو فوق الطبقات السفلية Hypolimnion، لتتشكل طبقات مائية غير ممتزجة، وتدعى حينها هذه الظاهرة بظاهرة التطابق الحراري.



الشكل (4-1): رسم تخطيطي يوضح ظاهرة التطابق الحراري في البحيرات.

عندما ينشأ اختلاف واضح في درجة الحرارة بين الطبقات السطحية والطبقات الأخفض فإنها لن تمتزج بل تتصرف بشكل مستقل، وتأخذ كل طبقة صفات كيميائية وحيوية مختلفة عن الأخرى. فمثلاً، تكون الطبقة السطحية (Epilimnion) المعرضة للضوء والجو الخارجي، وسطاً جيداً لنمو الأشنيات Algae. وبسبب عملية التركيب الضوئي التي تقوم بها هذه الأشنيات، تشبع الطبقة السطحية بالأوكسجين. أما الطبقات السفلية Hypolimnion فتكون غير مشبعة بالأوكسجين، وذلك بسبب وجود البكتيريا التي تتغذى بشكل دائم على النباتات المائية أو تفسخ بعض المواد العضوية، ولا تعتمد على الأوكسجين لذلك تدعى هذه الطبقة السفلية، غير هوائية Anaerobic، والمواد الكيميائية الموجودة فيها بشكلها المرجع. هذا ما يؤدي بدوره إلى انقطاع في الحلقة البيئية وفي السلسلة الغذائية بين الطبقات العليا القريبة من الغلاف الجوي والطبقات الأدنى. يقل وجود الكائنات الحية المائية كالأسماك في الطبقات الدنيا بسبب هذه الظاهرة، لعدم توفر الأوكسجين اللازم لوجودها.

تزول هذه الظاهرة بانخفاض درجة حرارة الجو المحيط، ففي فصلي الربيع والخريف عندما تنخفض درجة حرارة الطبقة السطحية وتتساوى مع درجة حرارة الطبقات الداخلية والسفلية ليصبح الجسم المائي واحداً (Hydrological Unit) وتمتزج جميع الطبقات المائية فتتماثل الخواص الفيزيائية والكيميائية للوسط المائي، وتدعى حينها الظاهرة بالتقلب (Overturn)، إن الظاهرة التي ينتج عنها تزايد في الفعالية الحيوية نتيجة لمزج المغذيات، وتتغير بذلك الخواص الكيميائية والفيزيائية والحيوية للوسط المائي.

4-4 الحياة المائية Aquatic Life

تصنف الكائنات الحية في النظام البيئي المائي Aquatic Ecosystem، إلى كائنات **منتجة (ذاتية)** Autotrophic وإلى كائنات **محللة (غير ذاتية)** Hetrotrophic. تستفيد الكائنات المنتجة من الطاقة الشمسية أو الكيميائية لتحول المواد اللاعضوية أو البسيطة إلى مركبات عضوية معقدة والمؤلفة للأجسام الحية. تعد الأشنيات نموذج عن الكائنات المائية المنتجة، وتكون مصادر العناصر البسيطة المؤلفة لبنائها كالكربون (C) والنيتروجين (N) والفوسفور (P) المركبات مثل CO_2، NO^{3-}، $H_2PO_4^-$، أو HPO_4^{2-}

على الترتيب، وبذلك تدعى الكائنات المائية التي تستثمر الطاقة الشمسية لتصنع المادة الحية Synthesize organic matter بالكائنات المنتجة للمادة الحية.

تستفيد أو تستعمل الكائنات المحللة أو المفسخة المواد العضوية التي شكلتها الكائنات المنتجة، كمصدر للطاقة أو كمواد خام لبنائها. وتصنف البكتيريا Bacteria أو الفطور Fungi ضمن هذه الكائنات المحطمة Decomposer or Reducer، حيث تحول المواد ذات المنشأ الحيوي إلى مركبات بسيطة والتي قد تم استخدامها في البناء من قبل الكائنات المنتجة.

تدعى قابلية الوسط المائي لإنماء الكائنات الحية **بالإنتاجية** Productivity والتي تتأثر بعدة عوامل محيطية فيزيائية وكيميائية. حيث يتبع مدى إمكانية استخدام المياه وفقاً لتصنيف إنتاجيتها، فمياه الشرب مثلاً تصنف ضمن الأوساط ذات الإنتاجية المنخفضة أو **الإنتاجية الضعيفة** Low Productivity وكذلك أيضاً تصنف المياه المستخدمة ضمن أحواض السباحة. بينما تستخدم الأوساط ذات **الإنتاجية المرتفعة** نسبياً High Productivity لتربية الأسماك، أما الأوساط ذات الإنتاجية المرتفعة جداً أو ذات **الإنتاجية المفرطة** Excessive Productivity فتسبب تنامياً كبيراً للكثير من الكائنات المائية الناجعة والضارة مما يؤدي إلى اختناق الوسط، وذلك بسبب استهلاك الأوكسجين، إما عن طريق تنفس الكائنات الحية الموجودة فيه أو عن طريق تفكك الكائنات الميتة كالمتعضيات والأشنيات، فمثلاً، يؤدي النمو المتعاظم للأشنيات إلى عدم وصول الضوء والأوكسجين إلى الطبقات السفلية مما يؤدي إلى موت الكائنات الموجودة هناك وتفسخ أجسامها، بفعل الجراثيم المفسخة (المستهلكة للأوكسجين)، مما يؤدي بدوره إلى تضاؤل أو انعدام نسبة الأوكسجين في هذا الوسط.

بشكل عام، تمثل أشكال الحياة العليا، كالأسماك والكائنات ذات الحجم الكبير نسبة قليلة من مجموع الجسم الحيوي في الأنظمة المائية. ويعد تأثير هذه الكائنات على كيمياء الوسط الذي تعيش به ضئيل، أو بالأحرى تعد هذه الكائنات من الكائنات المتأثرة بالوسط المائي لا المؤثرة فيه (أو ذات تأثير ضعيف). فوجود الحياة السمكية في

الأنهار أو البحيرات يدل على صحة وسلامة هذا الوسط المائي، أما عدم وجودها فيدل على اضطراب بيئي لهذا الوسط.

تتأثر الحياة المائية بشكل كبير بالخواص الفيزيائية والكيميائية للوسط المائي الموجودة فيه، ومن الخواص **الفيزيائية** الأساسية المؤثرة على الحياة المائية، هي درجة الحرارة والشفافية وحركة المياه. أما الخواص **الكيميائية** المؤثرة على الحياة المائية فهي كثيرة، لكثرة المواد الكيميائية التي يمكن أن تنحل في الوسط المائي، وتتلخص بالمعايير التالية: نسبة الأوكسجين المنحل Dissolved Oxygen (DO)، ونسبة غاز ثاني أوكسيد الكربون المنحل CO_2 وبالتالي درجة الحموضة، ونسبة المغذيات، بالإضافة إلى الملوحة ونسبة المواد المنحلة.

- تأثير درجة الحرارة: كما وجدنا بالتطابق الحراري فإن لدرجة حرارة الوسط المحيط، تأثير حاسم في تجانس أو عدم تجانس الطبقات المائية، بالإضافة إلى كون انخفاض درجة حرارة الوسط المائي،يؤدي إلى بطء شديد بالعمليات الحيوية، بينما يعد ارتفاع درجة الحرارة عاملاً حاسماً ومميتاً لأكثر الكائنات الحية.
- تأثير شفافية الوسط المائي: تعد شفافية الوسط عاملاً هاماً جداً لاستمرار الحياة المائية في الطبقات العميقة حيث يساعد تغلغل الضوء، على بقاء عمليات التركيب الضوئي للنباتات والطحالب الموجودة في أعماق الوسط المائي.
- تأثير حركة المياه: تعد عامل هام في انتقال المغذيات والفضلات ضمن الوسط المائي، بالإضافة إلى تسريع انحلال الأوكسجين من الغلاف الجوي ومزج الطبقات المائية مما يقلل من تجمع الأشنيات في المياه الجارية.
- غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 المنحل: ينتج هذا الغاز من عمليات التنفس والتفكك العضوي بفعل البكتيريا، كما يمكن أن يدخل من الغلاف الجوي. يستهلك غاز ثاني أوكسيد الكربون خلال عمليات التركيب الضوئي الذي تقوم به الكائنات المنتجة كالطحالب والأشنيات، وبذلك يكون تركيزه عاملاً محدداً لنمو مثل هذه الكائنات، فزيادة التركيز الناتج عن تحطم المتعضيات في الماء، يؤدي إلى زيادة سريعة في نمو الأشنيات على سطوح المياه الراكدة.

- نسبة توافر المغذيات أو المواد المنحلة، والتي تحدد نسبة الإنتاجية في الوسط المائي. حيث تتطلب الكائنات المائية كميات كافية من الكربون (CO_2) والنيتروجين (نترات) والفوسفور (اورتوفوسفات) وآثار من بعض الشوارد المعدنية كالحديد. والتي قد تصل إلى الوسط المائي عن طريق الأمطار أو مياه الري، محملة بالعديد من المواد المنحلة كالمبيدات الحشرية أو الفطرية، شوارد معدنية، مواد حمضية أو قلوية، منتجات صناعية أو نفايات منزلية، مما يعدل من طبيعة الوسط وبالتالي من طبيعة الأحياء التي تعيش فيه. يعد وجود الفوسفور، في معظم الأحيان، من المغذيات الأساسية المحددة لنمو أو الحد من وجود بعض الأحياء، وبذلك يجب التحكم بكمية الفوسفور المنحل في الوسط المائي، لتحديد نسبة الإنتاجية فيه.
- تلعب الملوحة دوراً كبيراً في تحديد نوعية الأحياء التي تعيش في الأوساط المائية. فالأحياء التي تعيش في الأوساط البحرية أوالمحيطات تتحمل نسبة مرتفعة من الملوحة، بينما لا تستطيع الأحياء التي تعيش في وسط من المياه العذبة أن تتحمل الملوحة البحرية.
- كمية الأوكسجين المنحل Dissolved Oxygen (DO): من المعروف أن الأوكسجين غير قابل للمزج بالماء بشكل جيد، ولكنه يوجد في المحاليل المائية بنسب قليلة بشكل أوكسجين منحل، يعبر عنه بالرمز DO، وهو المفتاح الأساسي لنمو وتحديد أنواع الحياة المختلفة في الوسط المائي، فأي انخفاض في هذه الكمية يعد قاتلاً للعديد من الأحياء المائية كالأسماك، ويكون وجوده من جهة أخرى، قاتلاً لبعض الأحياء كالبكتيريا اللاهوائية. فتهوية الماء تضمن انتشار الأوكسجين الجوي فيه، عن طريق ملامسة الهواء الجوي للأسطح المائية ليعبرها وينحل في الماء بنسب تختلف باختلاف الضغط الجوي ودرجة الحرارة واضطراب أو حركة المياه.

تقدّر كمية الأوكسجين المنحل في المياه العذبة بحوالي 14 ملغ / الليتر عند درجة الحرارة صفر مئوية، و9 ملغ/ الليتر عند الدرجة 20°C، و 7.6 ملغ/ الليتر عند الدرجة 30°C. أما في المياه المالحة، فإن كمية الأوكسجين المنحل تكون أخفض مما

هي عليه في الماء العذب عند درجة الحرارة نفسها (حوالي 7 ملغ/ الليتر عند الدرجة 20˚C).

بشكل عام، عندما تلقى المخلفات العضوية إلى المياه الجارية، فإن بعضاً منها يتحلل ويتأكسد بفعل الكائنات الحية الدقيقة الموجودة هناك، مستهلكةً بذلك جزءاً من الأوكسجين المنحل بالماء، مما يساهم في انخفاض كمية الأوكسجين المنحلة، وبالتالي تناقص نسبة التشبع بالأوكسجين واضطراب النظام البيئي المائي.

يستدل عادةً على وجود ملوثات عضوية منحلة في وسط مائي ما، من خلال قياس متطلب المواد الأوكسجين الكيميائي الحيوي Biological Oxygen Demand (BOD) والذي يعبر عن كمية الأوكسجين المنحل المستهلك من قبل البكتيريا **الهوائية** خلال فترة زمنية محددة (عادة يجرى الاختبار عند الدرجة 20˚C لفترة خمسة أيام متعاقبة ويرمز له بـ BOD_5). يدل ارتفاع نسبة BOD (أي ازدياد الاستهلاك الحيوي للأوكسجين المنحل) على زيادة تلوث الوسط بالمواد العضوية. فالبكتيريا الهوائية المستخدمة باختبار الـ BOD تحتاج بالإضافة للمغذيات المتوفرة بشكل مواد عضوية ملوثة في الوسط، إلى الأوكسجين لاستمرار حياتها، فكلما احتوى الوسط على كميات أكبر من الملوثات، كان بقاء الجراثيم أطول، وبالتالي كمية الأوكسجين المستهلكة لنموها أكبر. وتشكل كمية الأوكسجين المستهلكة حيوياً مؤشراً دالاً على درجة تلوث المياه بالمواد العضوية. ففي مياه الشرب يجب أن تكون كمية الأوكسجين المستهلكة حيوياً معدومة (0 mg/l)، أما في المياه ذات النوعية المقبولة فتتراوح كمية الأوكسجين المستهلك ضمن المجال (1-8 mg/l)، وتتراوح في المياه شديدة التلوث ضمن المجال (200-500 mg/l).

لا يقتصر استهلاك الأوكسجين في المياه على التحلل الحيوي للمواد، وإنما يستهلك أيضاً في تفاعلات الأكسدة الكيميائية للملوثات، والذي يعبر عنه بقياس متطلب الأوكسجين الكيميائي **COD** Chemical Oxygen Demand. يعطي قياس COD فكرة عن كمية الأوكسجين المنحل اللازم لأكسدة المواد العضوية الملوثة المنحلة بالماء،

ويتم قياسه بأكسدة عينة الماء الحاوية على الملوثات بكمية فائضة من مادة كيميائية مؤكسدة ومتابعة تناقص تركيز هذه المادة.

5-4 مقدمة عن كيمياء الغلاف المائي Introductiontoaquatic chemistry

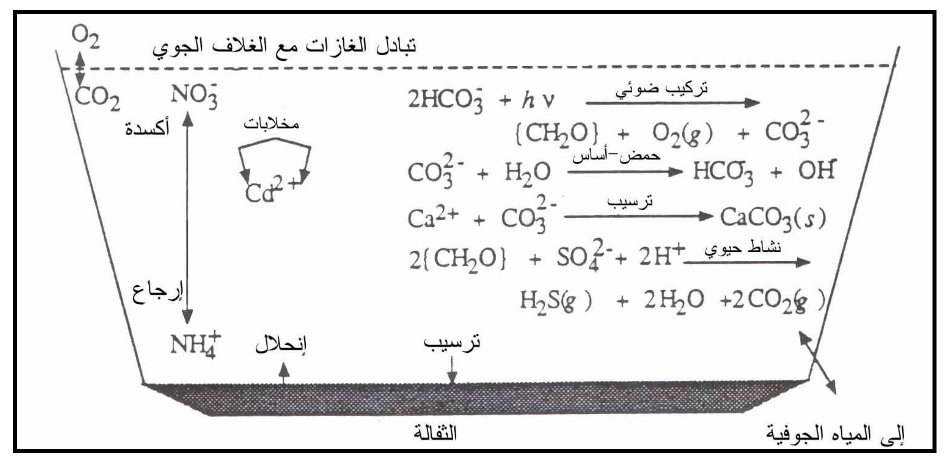
تعد دراسة كيمياء البيئة المائية أصعب بكثير من دراستها في أنابيب الاختبار، حيث يجب الأخذ بعين الاعتبار العديد من المتغيرات وعدم التجانس، وتأثير الأطوار الأخرى الموجودة ضمن الوسط المائي، كالغازات والكائنات الحية بالإضافة لتأثير الأطوار الموجودة بتماس مع الوسط المائي كالغلاف الجوي واليابسة والطمي.

تتضمن ظواهر كيمياء البيئة المائية، تفاعلات كيميائية مدروسة من وجهة ترموديناميكية، الشكل (4-2). ومن أهم التفاعلات الأوساط المائية هذه:

- تفاعلات حمض – أساس (Acid-base reaction)، والتي تلعب شوارد البيكربونات HCO_3^- دوراً رئيسياً فيها، وتدخل إما كحمض، التفاعل (4-1) أو كأساس، التفاعل (4-2):

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad (1-4)$$

$$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_{2(aq)} + H_2O \quad (2-4)$$



الشكل (4-2): رسم يوضح بعض التفاعلات الجارية في البيئة المائية.

- تفاعلات الأكسدة والإرجاع (Oxidation-Reduction Reaction): تتنشط هذه التفاعلات بوجود بعض من أنواع البكتيريا ويلعب الأوكسجين المنحل دوراً حاسماً. ففي حال عدم توفر الأوكسجين المنحل تقوم البكتيريا اللاهوائية بعمليات الإرجاع

فنرى الشكل المرجع في الأعماق NH_4^+، وتقوم البكتيريا الهوائية بعمليات الأكسدة عند السطوح حيث منابع الأوكسجين الجوي، فيلاحظ الشكل المؤكسد. تعد عمليات الأكسدة والإرجاع هامة حيث تتوقف نتائج استقلاب بعض التفاعلات الحيوية على الحصول على اشكال المواد المؤكسدة لا المرجعة للدخول في العمليات الحيوية. فمثلاً أكسدة NH_4^+ إلى NO_3^- في الأوساط المائية:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \qquad :(3\text{-}4)$$

هي عملية ضرورية للحصول على النيتروجين بالشكل الذي يتم استقلابه من قبل الطحالب أو النباتات المائية.

- التفاعلات الحيوية (Biological Reactions): تلعب دوراً هاماً وأساسياً في الكيمياء المائية، فالأشنيات بما تقوم به من عمليات تركيب ضوئي، ترفع قيم pH الوسط المائي، وذلك أثناء إزالتها لغاز ثاني أوكسيد الكربون المنحل:

$$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_{2(aq)} + H_2O \qquad :(4\text{-}4)$$

ولبقاء الوسط متوازناً، تتحول شوارد البيكربونات HCO_3^- عند قيم pH مرتفعة إلى شوارد كربونات CO_3^{2-}:

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad :(5\text{-}4)$$

وبالتالي تترسب بوجود شوارد الكالسيوم المتوافرة والمنحلة في الأوساط المائية، لتعطي كربونات الكلسيوم، وفقاً للتفاعل الكلي التالي:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_{3\downarrow} + CO_2 + H_2O \qquad (6\text{-}4)$$

- تفاعلات الأطوار المختلفة (Phases reactions): تلعب الأطوار المختلفة الموجودة على تماس مباشر مع الطور المائي، دوراً هاماً بتزويد الغازات المنحلة والشوارد المعدنية بالإضافة إلى دورها بتحفيز بعض تفاعلات الأوساط المائية. من هذه التفاعلات انحلال– ترسيب (للأملاح المعدنية)، كانحلال الغازات من الغلاف الجوي المحيط (O_2, CO_2)، انطلاق الغازات نتيجة تفاعلات التركيب الضوئي أو الاستقلاب الحيوي أو التفكك (CH_4, NH_3, CO_2). فمثلاً، زيادة تركيز غاز ثاني

أوكسيد الكربون المنحل (ذو المصدر الجوي أو الاستقلابي) في الأوساط المائية يلعب دوراً هاماً بانحلال كربونات الكلسيوم المترسبة:

$$CaCO_{3\downarrow} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad :(7\text{-}4)$$

- تشكيل المعقدات (Complex Formation): لا توجد معظم الشوارد المعدنية في المياه بشكلها المميه البسيط كشاردة أحادية، وإنما توجد بشكل جسيمات متعددة النوى Polynuclear أو معقدات.

نلاحظ أن آلية تفاعلات المواد الكيميائية المختلفة في المياه الحاوية على كائنات حية أو بكتيريا أو أشنيات أو أطوار من مواد مختلفة، تختلف عن تلك الملاحظة بالتفاعلات البسيطة التي تجرى في المخابر. حيث لا يمكن وصف كيمياء المياه الطبيعية بالاعتماد على التفاعلات الكيميائية السابقة بمفردها، وإنما بوصف يعتمد على مفاهيم التوازن الكيميائي، والتي تساعد على تحديد المواد الكيميائية وتفهم بعض التفاعلات التي تجري في شروط مختلفة للأوساط المائية الطبيعية.

6-4 الأوكسجين في الأطوار المائية Oxygen in the aquatic phase

لاتستطيع العديد من الكائنات الحية المائية البقاء على قيد الحياة في بيئتها دون وجود الأوكسجين المنحل. يستهلك هذا الأوكسجين، كما رأينا سابقاً، حيث يسهم في تحطيم بعض المواد العضوية. وقد يكون السبب في موت الكثير من الأسماك هو نقص الأوكسجين المنحل بالماء، الناتج عن استهلاكه بتحطيم المواد الملوثة وليس التسمم بها.

تأتي معظم كمية الأوكسجين المنحل بالماء من الغلاف الجوي، لذلك فهو متوافر باستمرار، كما يمكن لعمليات التركيب الضوئي، التي تقوم بها الأشنيات والنباتات المنتجة الأخرى، تأمين نسبة من الأوكسجين المنحل، ولكن لا تلبث هذه النباتات أن تستهلك نسبة من الأوكسجين أثناء تنفسها وأثناء تفككها بفعل البكتيريا بعد موتها. فعند دراسة الأوكسجين المنحل في الأوساط المائية، لابد من التميز بين مصطلح انحلالية الأوكسجين oxygen solubility، الذي يدل على أعظم تركيز للأوكسجين المنحل عند التوازن، وبين تركيز الأوكسجين المنحلdissolved oxygen concentration الذي يختلف عن التركيز التوازني والذي يتحدد بمعدل انحلال الأوكسجين.

يعتمد انحلال الأوكسجين في الماء بشكل أساسي، على درجة حرارة الماء، والضغط الجزئي للأوكسجين في الغلاف الجوي، كما يتأثر بكمية الأملاح المنحلة في الوسط المائي. حيث من الممكن حساب انحلالية الأوكسجين في الوسط المائي كتابع للضغط الجزئي وذلك وفقاً لقانون هنري Henry's Law والذي يعطى بالشكل التالي:

$$[O_{2\ (aq)}] = k\, P_{O_2} \qquad (8\text{-}4)$$

حيث: $[O_{2(aq)}]$ يدل على تركيز الأوكسجين المنحل في الوسط المائي mol/ l، P_{O2} الضغط الجزئي للغاز atm، وk ثابت قانون هنري $mol.\ l^{-1}.\ atm^{-1}$.

يختلف الثابت k من غاز لآخر عند درجة محددة. فمثلاً عند الدرجة 25°C يعطى ثابت هنري لبعض الغازات المنحلة بشكل أساسي بالماء، وفقاً للجدول التالي:

الجدول (4-1): قيم ثابت قانون هنري لبعض الغازات عندما الضغط الجوي النظامي ودرجة الحرارة 25°C

نوع الغاز	K (mol/ l x atm)
O_2	1.28×10^{-3}
CO_2	3.38×10^{-2}
H_2	7.9×10^{-4}
CH_4	1.34×10^{-3}
N_2	6.48×10^{-4}
NO	2.0×10^{-4}

عند حساب انحلال الأوكسجين في الماء يجب أن يطرأ تعديل في الضغط الجزئي للغاز، وذلك بطرح الضغط الجزئي للماء من الضغط الجزئي للغاز في الهواء. فمثلاً، تعطى القيمة التقديرية للضغط الجزئي للماء، 0.0313 atm، عندما يكون الضغط الجوي 1atm ودرجة الحرارة 25°C. من المعروف أن تركيز الأوكسجين في الهواء الجاف هو 20.95%، وبذلك يحسب الضغط الجزئي للأوكسجين من حاصل جداء الضغط بتركيزه في الهواء:

$$P_{O2} = (1.000 - 0.0313)\ 0.2095 = 0.2029\ atm$$

بتطبيق قانون هنري يعطى تركيز الأوكسجين المنحل بالماء:

$$[O_{2\ (aq)}] = K\ .\ P_{O2} = 1.28 \times 10^{-3} \times 0.2029$$
$$= 2.6 \times 10^{-4}\ m/l$$

$$= 2.6 \times 10^{-4} \times 32 \text{ g/l} = 8.32 \text{ mg/l}$$
$$= 8.32 \text{ ppm}$$

يلاحظ من القيم السابقة أن تركيز الأوكسجين التوازني والمنحل من الغلاف الجوي بالماء منخفض نسبياً، ويمكن استهلاكه بسرعة نتيجة تفاعلات تقويض (تفكك) المركبات العضوية ذات المنشأ الحيوي، والتي يمكن تمثيلها بالصيغة $\{CH_2O\}$، (التفاعل (4-9)). هناك حدود لكمية الأوكسجين المنحل عبر الطور الفاصل بين الوسط المائي والغلاف الجوي، إلا إذا أجريت آلية فعالة للتعويض، كتحريك المياه، أو ضخ هواء من أسفل الوسط المائي:

$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (9\text{-}4)$$

إن وجود 7.8mg من المركبات العضوية في ليتر من الماء، كفيل باستهلاك 8.32ppm من الأوكسجين. وبوجود البكتيريا الهوائية الوسيطية، يتناقص تركيز الأوكسجين المنحل بارتفاع درجة الحرارة وفقاً للعلاقة التالية:

$$Log\frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad (10\text{-}4)$$

حيث C_1 و C_2 تركيز الغاز المنحل عند درجتي الحرارة T_1 و T_2 (حرارة المطلقة) على الترتيب، وΔH كمية حرارة المحلول cal/mol، وR ثابت الغازات العام $1.987 \text{ cal. Deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. كمثال، تبلغ انحلالية الأوكسجين في الماء عند الدرجة 0°C القيمة 14.74mg/l، وعند الدرجة 35°C تنقص لتصبح 7.03mg/l. يترافق تناقص انحلالية الأوكسجين عند درجات حرارة مرتفعة مع ازدياد معدل تنفس المتعضيات المائية، مما يؤدي إلى نقص كبير في كمية الأوكسجين المنحل.

7-4 حموضة الماء وغاز ثاني أوكسيد الكربون Water acidity and CO_2

تعرف حموضة وسط مائي ما بكمية شوارد الهيدروكسيل OH^- القادرة على استيعابها ليصبح الماء معتدلاً، وهي مصطلح معاكس للقلوية alkalinity التي تعرف بسعة استيعاب شوارد الهيدروجين الموجبة. تكون أكثر الأوساط المائية الطبيعية عملياً، قلوية ونادراً ما يشاهد التلوث البيولوجي في مياه حامضة التفاعل، إلا في حالات التلوث الشديد.

تنشأ الحموضة بشكل عام من وجود حموض ضعيفة، وبشكل أساسي ثاني أوكسيد الكربون المنحل بالماء، وفي بعض الأحيان من وجود H_2S، $H_2PO_4^-$، أو أحياناً بعض الحموضة الدسمة أو شوارد معدنية حامضية Fe^{3+}. حيث تساهم بعض الشوارد المعدنية المميهة في حموضة الوسط، وذلك وفقاً للمعادلة التالية:

$$Al\ (H_2O)_6^{3+} \rightarrow Al\ (H_2O)_5 .\ OH^{2+} + H^+ \qquad (11\text{-}4)$$

تعد الحموض القوية، HCl، H_2SO_4، أوHNO_3، من وجهة نظر التلوث، هي الأكثر أهميةً بالتأثير والمشاركة بالحموضة. حيث تساهم بها بعض الصناعات كنفايات تلبيس المعادن ومعالجة صخور المناجم المعدنية.

تقاس عادة الحموضة الكلية بمعايرة الوسط بأساس عياري، عند نقطة تحول مشعر الفينول فتالين ($pH = 8.2$) أما الحموض المعدنية الموجودة في الماء، والتي يدل وجودها على تلوث الوسط، كحمض كلور الماء، حمض الكبريت، أو حمض الآزوت فتقاس بمعايرتها بأساس عند نقطة تحول مشعر الميتيل أورانج ($pH = 4.3$).

ثاني أوكسيد الكربون في الماء

يعد ثاني أوكسيد الكربون من أهم الحموض الضعيفة في الأوساط المائية الطبيعية، حيث يوجد في جميع الأوساط المائية بنسب متفاوتة، ويأتي بشكل عام من انحلال غاز ثاني أوكسيد الكربون الموجود في الغلاف الجوي، ومن تنفس الأحياء التي تعيش في الوسط المائي وعن تفسخها من قبل البكتيريا بعد الموت. حيث تتصف الأمطار المتساقطة حتى في غلاف جوي غير ملوث، بأنها حامضية ضعيفة، بسبب انحلال CO_2 الجوي فيها. كما يمكن أن ينتج من وصول مياه الأمطار المرتشحة ضمن التربة والمشبعة بالبيكربونات، الناتجة بالأصل عن CO_2 المتشكل من تفكك عضويات التربة حيث يحدث التوازن التالي:

$$CaCO_{3(S)} + CO_{2\,(aq)} + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- \qquad (12\text{-}4)$$

من وجهة نظر علماء البيئة يجب أن لا يزيد تركيز CO_2 المنحل بالماء عن 25mg/l، حتى لا يؤدي وجوده إلى تعطيل التنفس، وبالتالي موت الحيوانات المائية. يأخذ ثاني أوكسيد الكربون المنحل بالماء عدة أشكال، الكربونات CO_3^{2-} والبيكربونات

HCO_3^- ولهذه الشوارد تأثير كبير على كيمياء الأوساط المائية. حيث يمكن أن تترسب العديد من المعادن بشكل أملاح الكربونات، وتوظف الأشنيات CO_2 لتشكيل الكتل الحيوية. بالإضافة إلى أن ثاني أوكسيد الكربون المنحل في الماء، وكربونات بعض الشوارد المعدنية المترسبة مثل $CaCO_3$ يمكن أن تلعب دور محلول واقي للوسط المائي Buffer، لأنه يشكل حمضاً ضعيفاً مع أحد أملاحه.

يمكن أن يوصف نظام كربونات (CO_3^{2-}) – بيكربونات (HCO_3^-) – ثاني أوكسيد الكربون (CO_2)، في الماء بالتوازنات التالية:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad (13\text{-}4)$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \qquad PK_{a1} = 6.35 \qquad (14\text{-}4)$$

$$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad (15\text{-}4)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \qquad PK_{a1} = 10.33 \qquad (16\text{-}4)$$

يعبر عن نسبة إحدى الجزيئات CO_2، HCO_3^-، أو CO_3^{2-}، بالنسبة لمجموع الجزيئات الثلاث بالمعامل α، ويتعلق هذا المعامل بتركيز شوارد الهيدروجين (أي pH الوسط) وفقاً للعلاقات التالية:

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO_2]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

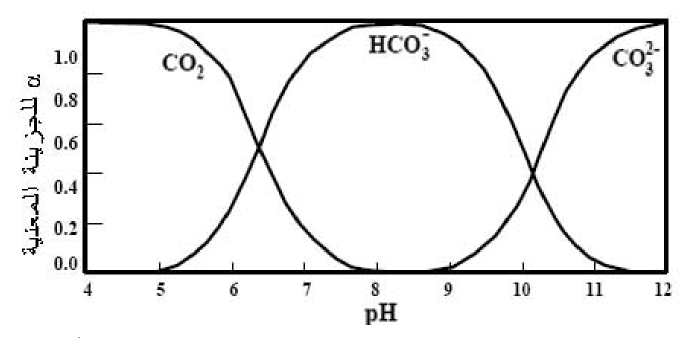
$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_2]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

نستنتج من العلاقات السابقة مايلي:

- عندما يكون pH الوسط أقل بكثير من pK_{a1} (6.35) فإن $\alpha_{CO2} = 1$.
- عندما يكون $pH = pK_{a1}$ فإن $\alpha_{CO_2} = \alpha_{HCO_3^-}$

- عندما يكون $pH = 1/2\ (pK_{a1} + pK_{a2})$ فإن $\alpha_{HCO_3^-} = 0.98$
- عندما يكون $pH = pK_{a2}$ فإن $\alpha_{HCO_3^-} = \alpha_{CO_3^{2-}}$
- عندما يكون pH الوسط أكبر بكثير من pK_{a2} (10.33) فإن $\alpha_{HCO_3^-} \approx 1$.

برسم تغيرات كل من المعامل α، لكل جزيئة على حدة، مع تغير pH الوسط ينتج الشكل (4-3).



الشكل (4-3): رسم تخطيطي لتوزع الجزيئات CO_2، HCO_3^-، أو CO_3^{2-}، وفقاً لقيم pH الوسط.

بذلك نجد أن حموضة معظم المسطحات المائية تقع ضمن المجال الذي يسيطر فيه وجود شاردة البيكربونات HCO_3^-، وتسيطر جزيئة ثاني أوكسيد الكربون في الأوساط المائية الحامضية، بينما تسيطر CO_3^{2-} في الأوساط القلوية.

تحسب كمية ثاني أوكسيد الكربون المنحلة في الماء الآتية من الغلاف الجوي وفق قانون هنري $[CO_{2\,(aq)}] = KP_{CO2}$.

يحوي الغلاف الجوي الجاف وغير الملوث على تركيز وسطي 350ppm (0.0350%) من غاز ثاني أوكسيد الكربون. ووفقاً لقانون هنري ينحل عند الدرجة 25°C كمية من CO_2 تساوي $1.146 \times 10^{-5}M$، حيث يتفكك جزئياً في الماء، وفق التوازن التالي:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad (17\text{-}4)$$

حيث يعطي التفكك تراكيز متساوية من شوارد البيكربونات والهيدروجين. نحسب تركيز شوارد الهيدروجين H^+ (وبالتالي الـــ pH) ذلك بعد تعويض قيمة تركيز ثاني أوكسيد الكربون المنحل بعلاقة ثابت التوازن K_{a1}:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{[H^+]^2}{1.146 \times 10^{-5}} = 4.45 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = [HCO_3^-] = (1.146 \times 10^{-5} \times 4.45 \times 10^{-7})1/2 = 2.25 \times 10^{-6}$$

$$pH = 5.65$$

بذلك نستطيع تفسير، لماذا تكون المياه النقية الموجودة بتماس مع غلاف جوي غير ملوث ذات حموضة ضعيفة أي pH أصغر بقليل من 7.

8-4 قلوية المياه Water alkalinity

تعرف قلوية وسط مائي بكمية شوارد H^+ (البروتون) القادرة على استيعابها ليصبح الوسط معتدلاً. يعد قياس القلوية هام في دراسة كل من معالجة المياه وكيمياء وحيوية المياه الطبيعية. حيث يجب قياس القلوية بشكل دوري لحساب كمية المواد الكيميائية اللازم إضافتها لمعالجة المياه. ففي المياه ذات القلوية مرتفعة القيمة، تكون عادة قيمة pH مرتفعة وتحتوي على مستويات عالية من الأملاح المنحلة. بذلك تلعب هذه القلوية دور محلول واقي تجاه الحموضة أو خازن لمركبات الكربون اللاعضوية، التي تستخدم كغذاء من قبل الأشنيات وبعض الأحياء الأخرى، أي تعبر القلوية عن مقياس لخصوبة المياه.

تكون الجزيئات المسؤولة عن القلوية،عادةً، في المياه الطبيعية غير الملوثة، هي البيكربونات HCO_3^-، والكربونات CO_3^{2-} والهيدروكسيل OH^-:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (18\text{-}4)$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- \quad (19\text{-}4)$$

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O \quad (20\text{-}4)$$

كما يمكن أن يساهم وجود بعض الجزيئات الأخرى، في قلوية المياه، كالأمونيا، الأسس المرافقة لحمض الفوسفور، حمض البور، أو بعض الحموض العضوية. تقاس القلوية بشكل عام بالمعايرة بحمض عياري بوجود مشعر الفينول فتالئين عند نقطة تحول pH = 8.3، وتكون عندها شوارد البيكربونات هي المسيطرة. أما القلوية الكلية فتعاير بحمض عياري وبوجود مشعر الميتيل أورانج، عند نقطة تحول pH = 4.3، حيث تكون عندها مجمل كمية الكربونات والبيكربونات قد تحولت إلى الشكل المسيطر،

ثاني أوكسيد الكربون. بذلك فإنه في الأوساط الحامضية، $pH< 7$، ينقص تركيز شوارد الهيدروجين من قيمة القلوية، وفي هذه الحالة يجب طرح قيمتها من قيمة القلوية الكلية:

$$[alk] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \qquad (21\text{-}4)$$

لا بد من التمييز هنا بين الأساسية المرتفعة أي قيمة pH مرتفعة، وبين القلوية المرتفعة وهي سعة استيعاب شوارد الهيدروجين H^+. حيث يدعى الـــ pH بمعامل الشدة، وتدعى القلوية بمعامل السعة. لفهم الفارق بين المعاملين السابقين يمكن مقارنة محلول ماءات الصوديوم NaOH، تركيزه 1×10^{-3} M، مع محلول ثانٍ من بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ تركيزه 0.1 M. يعد المحلول الأول أساسي ذو $pH = 11$، ويعدل لتر واحد منه باستهلاك 10^{-3} مول من الحمض. بينما يبلغ pH المحلول الثاني 8.34، وهي أقل بكثير من pH المحلول الأول (رغم تركيزه الأعلى)، ويلزم لتعديل لتر واحد منه 0.1 مول من الحمض. بذلك تكون قلوية المحلول الثاني أكبر مئة مرة من قلوية المحلول الأول برغم أن قيمة pH فيه أصغر بكثير.

من وجهة نظر بيئية هندسية، يعبر عن القلوية بالواحدة ملغ/ليتر مـــن $CaCO_3$، وذلك انطلاقاً من تفاعل التعديل التالي:

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \qquad (22\text{-}4)$$

لكن هذا التعبير يعد خطأً كيميائياً، لأن كربونات الكالـــسيوم تعـــدل بـــشاردتي هيدروجين، ويفضل التعبير عنها بالواحدة مكافئ/ليتر من شوارد H^+ المطلوبة للتعديل.

المساهمة بالقلوية عند قيم pH مختلفة:

بشكل عام، تكون قلوية المياه الطبيعية $[Alk] = 1.0 \times 10^{-3}$ eq/l، أي أن الليتر من وسط قلوي يحتاج إلى 1.0×10^{-3} جزيئة حمض لتعديله. لكن كما وجدنا سابقاً، أن القلوية تعتمد بشكل أساسي على مساهمة كل من الشوارد: HCO_3^-، CO_3^{2-}، OH^-، وبالتالي على قيمة pH الوسط الموجودة فيه.

لنأخذ مثلاً وسطين مائيين الأول ذو $pH = 7$ والثاني $pH = 10$. بدراسة الوسط الأول، $pH = 7$، يكون تركيز الهيدروكسيل OH^- منخفضاً (10^{-7} eq/l)، وبذلك تكون مساهمتها في القلوية ضعيف، ووجدنا سابقاً، عند دراسة توزع جزيئات CO_2،

HCO_3^-، أو CO_3^{2-}، وفقاً لقيم pH الوسط، انه عند pH = 7 يكون تركيز شوارد البيكربونات أكبر بكثير من تركيز شوارد الكربونات، $[HCO_3^-] >> [CO_3^{-2}]$. بذلك فإن القلوية عند هذه الشروط يعبر عنها بتركيز شوارد البيكربونات فقط:

$$[Alk] = [HCO_3^-] = 1 \times 10^{-3}\ M$$

ويحسب، عند هذه الشروط، تركيز ثاني أوكسيد الكربون بالتعويض بعلاقة K_{a1}:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad \Rightarrow \quad [CO_2] = 2.25 \times 10^{-4} M$$

من الواضح، أنه في هذه الشروط (pH=7)، يكون تركيز ثاني أوكسيد الكربون المنحل بالماء أكبر من الكمية المنحلة الآتية من الغلاف الجوي (1.146×10^{-5}M)، المحسوبة وفق قانون هنري عندما pH = 5.65.

بدراسة مشابهة للوسط الثاني، الذي يمتلك قلوية مساوية للوسط الأول، لكن باختلاف pH = 10. عند قيمة مرتفعة من الــ pH توجد كلاً من شوارد الكربونات CO_3^{2-} والهيدروكسيل OH^- بتراكيز واضحة مقارنة بتركيز شوارد البيكربونات HCO_3^-. وتعطى قلوية هذا الوسط بالشكل التالي:

$$[Alk] = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [OH^-] = 1.0 \times 10^{-3}\ meq/l \qquad (I)$$

يضرب تركيز الكربونات باثنين لأن كل شـــاردة كربونـــات تـــستطيع تعـــديل بروتونين H^+. في هذه الحالة يحسب تركيز شوارد الهيدروكسيل $[OH^-]$ مـــن الثابـــت تفكك الماء:

$$K_W = [OH^-]\,[H^+] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4}\ eq/l$$

ويحسب تركيز شوارد الكربونات $[CO_3^{-2}]$، من Ka_2 كما يلي:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{10^{-10}}[HCO_3^-] \qquad (II)$$

بتعويض المعادلة (II) في المعادلة (I)، يحسب تركيز البيكربونـــات، ومـــن ثـــم بتعويض قيمة البيكربونات في المعادلة (II) يحسب تركيز الكربونات.

$$[HCO_3^-] = 4.64 \times 10^{-4}\ M ، \quad [CO_3^{2-}] = 2.18 \times 10^{-4}\ M$$

وبذلك نجد أنه مهما كانت قيمة الـــ pH في المياه الطبيعية، فإن قيمة القلوية واحدة $1.0x10^{-3}eq/l$، لكن مساهمة الجزيئات بهذه القلوية تختلف بـــاختلاف قـــيم pH. فعنـــد pH=7 تكون الشوارد المساهمة بالقلوية هي البيكربونات فقط، أما عند pH=10، فكـــل من الشوارد الثلاث، البيكربونات، والكربونات، والهيدروكسيل تساهم فـــي نـــشوء هـــذه القلوية.

مساهمة الكربون اللاعضوي المنحل عند قيم pH مختلفة

إن الشوارد المساهمة بالكربون اللاعضوي المنحـــل هـــي $[CO_3^{2-}]$، $[HCO_3^-]$، $[CO_2]$، حيث تعطى قيمتها وفقاً للعلاقة التالية:

$$[C] = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

بدراسة نفس المثال السابق لتغير قيم الـــ pH، نستطيع أن نلاحظ أنه عنـــد قـــيم قلوية متساوية، وباختلاف قيم الـــ pH، تختلف نسبة الكربون اللاعضوي [C] المشارك بهذه القلوية. فمن أجل قلوية محلول تساوي 1.0×10^{-3} eq/l، وعنـــد قيمـــة pH = 7، تكون مساهمة شوارد الكربونات، ووفقـــاً لدراســـة تـــوزع جزيئـــات CO_2، HCO_3^-، أو CO_3^{2-}، مساوية للصفر. أما تركيز شوارد البيكربونات وتركيز ثاني أوكسيد الكربون المنحل، تعوض من القيم المحسوبة في الفقرة السابقة:

$$[C]_{PH=7} = 2.25 \times 10^{-4} - 1.00 \times 10^{-3} + 0 = 1.22 \times 10^{-3}\ M$$

بينما عند قيمة pH = 10:

$$[C]_{PH=10} = 0 + 2.18 \times 10^{-4} + 4.64 \times 10^{-4} = 6.82 \times 10^{-4}\ M$$

وبذلك نرى أن تركيز الكربون اللاعضوي المنحـــل عنـــد pH = 10 يـــساوي تقريباً نصف نظيره عند pH = 7. يعود ذلك، إلى أنه عند قيمة pH = 10 تعود معظـــم المساهمة بالقلوية إلى شوارد الكربونات CO_3^{2-} وشوارد الهيدروكسيل OH^- التي لا تملـــك أي ذرة كربون.

تظهر القيم المنخفضة لتراكيز الكربون اللاعضوي أن النظام المائي يعيد ترتيب نفسه، بحيث أنه يقدم الكربون اللاعضوي ليتم استهلاكه بالتركيب الضوئي مـــع تغيـــر بقيم الـــ pH، لكن دون أن يحدث أي تغير بالقلوية. بذلك نستطيع أن نقـــول أن كميـــة

الكربون المنحل في الوسط المائي، والتي تعتمد على قيمة pH الوسط، تلعب دوراً هاماً في تقديم الكربون كغذاء للأشنيات وذلك وفق لتفاعلات تثبيت الكربون الكلية التالية:

$$CO_2 + H_2O + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + O_2 \qquad (23\text{-}4)$$

$$HCO_3^- + H_2O + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + OH^- + O_2 \qquad (24\text{-}4)$$

نرى من المعادلات السابقة أنه عندما يساهم الكربون اللاعضوي المنحل بالماء في بناء بنية المركبات الحيوية $\{CH_2O\}$، يصبح الوسط المائي أكثر أساسية. ومن جهة أخرى، تعتمد كمية الكربون المنحل التي سوف تستهلك حتى يصبح الماء أكثر أساسية على قلوية الوسط. ففي مثالنا السابق، تعطى كمية الكربون اللاعضوي المنحل في لتر من الماء والمستهلك أثناء عملية التحول من $pH = 7$ إلى $pH = 10$، وعند قلوية ثابتة $1x10^{-3}eq/l$ بالشكل التالي:

$$[C]_{PH=7} \text{ x } 1L - [C]_{PH=10} \text{ x } 1L = 1.22 \text{ x } 10^{-3} \text{ mol} - 6.82 \text{ x } 10^{-4}\text{mol}$$
$$= 5.4 \text{ x } 10^{-4} \text{ mol}$$

تكافئ هذه القيمة ($5.4 \text{ x } 10^{-4}$ mol/l) زيادة بالكتلة الحيوية بقيمة 16 mg/l، وذلك إذا اعتبرنا أن الوزن الجزيئي لأصغر كتلة حيوية $\{CH_2O\}$ هي 30.

نرى من القياسات السابقة أن قياس القلوية يساهم بشكل مباشر بمعرفة مدى خصوبة الوسط المائي.

تأثير القلوية على كمية الكربون اللاعضوي المنحل

بدراسة مقارنة لقيم انحلالية غاز ثاني أوكسيد الكربون في وسط مائي نقي (القلوية تساوي الصفر)، مع محلول مائي يحتوي بالأصل على ماءات الصوديوم، بتركيز يساوي $1.0 \text{ x } 10^{-3}$ M (القلوية تساوي $1.0 \text{ x } 10^{-3}eq/l$)، على سبيل المثال، نجد أن ازدياد القلوية تزيد من نسبة ثاني أوكسيد الكربون المنحل في الماء.

يعطى عدد مولات الكربون اللاعضوي المنحلة في ليتر من الماء النقي والآتية من الغلاف الجوي (الحاوي على 350 ppm من CO_2) وفقاً لما يلي:

$$\text{الانحلالية} = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-]$$

بتعويض القيم المحسوبة سابقاً

الانحلالية $= 1.146 \times 10^{-5} + 2.25 \times 10^{-6} = 1.37 \times 10^{-5}$ M

انحلالية الكربون اللاعضوي في وسط يحتوي بالأصل على 1.0×10^{-3} M من ماءات الصوديوم :

$$\text{الانحلالية} = [CO_{2\,(aq)}] + [HCO_3^-]$$
$$= 1.146 \times 10^{-5} + 1.00 \times 10^{-3} = 1.01 \times 10^{-3}\ M$$

نلاحظ أن انحلالية الكربون اللاعضوي أكبر بـ 100 ضعف وذلك يعود إلى استهلاك ثاني أوكسيد الكربون المنحل من قبل شوارد الهيدروكسيل وفق المعادلة التالية:

$$CO_{2(aq)} + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- \qquad (25\text{-}4)$$

9-4 المعادن في الأوساط المائية Metals in water

توجد الشوارد المعدنية (M^{n+}) في الأوساط المائية بعدة أشكال، فمثلاً لا يمكن لشاردة الحديد أن توجد بشكل مستقل، وإنما من أجل ضمان استقرار أعظمي للمدارات الإلكترونية الخارجية، يمكن أن ترتبط أو تتساند مع جزيئات أو شوارد أخرى، أو تدخل في عدة تفاعلات كتفاعلات الترسيب:

$$Fe\,(H_2O)_6^{3+} \rightarrow Fe\,(OH)_3 + 3H_2O + 3H^+ \qquad (26\text{-}4)$$

أو تفاعلات أكسدة وإرجاع:

$$Fe\,(H_2O)_6^{2+} \rightarrow Fe\,(OH)_3 + 3H_2O + 3H^+\ e^- \qquad (27\text{-}4)$$

أو تفاعلات ترابط لتشكيل جزيئات ثنائية $Fe_2(OH)_2^{4+}$،

أو تفاعلات حمض – أساس:

$$Fe\,(H_2O)_6^{3+} \rightarrow Fe\,OH\,(H_2O)_5^{2+} + H^+ \qquad (28\text{-}4)$$

وتكون بشكل عام الشوارد المعدنية المميهة ثلاثية التكافؤ، أكثر ميلاً لخسارة شاردة الهيدروجين H^+ وبذلك تصنف وفق برونشتد Brönsted كحمض:

$$M(H_2O)_6^{3+} \rightarrow M\,(H_2O)_5\,OH^{2+} + H^+ \qquad (29\text{-}4)$$

تزداد هذه الصفة الحامضية للمعادن بازدياد الشحنة وبتناقص نصف القطر الشاردي، فبالنسبة للشوارد المعدنية رباعية التكافؤ، يكون وجودها بالشكل متكامل

البروتونات $M(H_2O)_x^{4+}$، نادراً حتى عند قيم pH منخفضة، حيث توجد بـشكل عـام على شكل أكاسيد شاردية مثل شاردة القناديوم (VO^{2+} القنادات).

أما شوارد الحديد الثلاثية المميهة، فتعد حموض قوية نسـبياً (ثابت تـشردها $Ka = 8.9 \times 10^{-4}$)، وتخسر بشكل عام هيدروجين واحد على الأقـل عنـد قـيم pH معتدلة.

أما بالنسبة للشوارد المعدنية ثنائية التكـافؤ، فإنهـا غالبـاً لا تخـسر شـاردة الهيدروجين عند قيم $pH < 6$، ومن جهة أخرى لا تلعب الـشوارد المعدنيـة أحاديـة التكافؤ مثل شاردة الصوديوم Na^+ دوراً حمضياً على الإطلاق.

تلعب الصفة الحمضية للمعادن دوراً هاماً في الأوساط المائية حيث يشكل ارتباط شاردة الهيدروكسيل مع الشوارد المعدنية، جسراً يصل ما بين شاردتين معدنيتين معطياً بوليميرات ثنائية الحد، كما هو الحال في الشوارد التاليـة: Al (III) ألمنيـوم، Be (II) بيريلوم، Bi (III) بيزموت، Ce (IV) سيريوم، Co (III) كوبالت، Cu (II) نحـاس، Ga (III) غاليوم، Mo (V) موليبيديوم، Pb (II) الرصـاص، S (II) الكبريـت، Sn (IV) القصدير، V (VI) القناديوم، و Fe (III) الحديد.

تمثل المعادلة التالية تشكل الجسر الهيدروكسيلي الواصل بين شاردتي حديد:

$$2Fe(H_2O)_5OH^{2+} \rightarrow (H_2O)_4Fe\begin{matrix} H \\ O \\ \; \\ O \\ H \end{matrix}Fe(H_2O)_4^{4+} + 2H_2O \qquad (30\text{-}4)$$

يمكن أن تحصل خسارة شوارد هيدروجين أخرى من البوليميرات الثنائية الحـد المتشكلة، مقدمة شوارد هيدروكسيل OH^- التي ترتبط مع بـوليميرات ثنائيـة أخـرى، فيتشكل بوليمير مميه أو بوليميرات هيدروكسيلية معلقة، تترسب بالنهاية نتيجـة طـول سلسلتها البوليميرية.

يمكن أن توجد الشوارد المعدنية بشكل معقدات معدنية مرتبطـة مـع شـوارد لاعضوية سالبة أو مركبات عضوية تحتوي روابط كربون–معدن.

الكالسيوم في الماء

يعد الكالسيوم ضمن المعادن الأساسية المتوافرة بأعلى نسبة في الأنظمة المائية، وله دور رئيس في العمليات الجيولوجية الكيميائية Geochemistry. من أهم مركباته في الأوساط المائية، هي كبريتات الكالسيوم المائية (الجبس) $CaSO_4 2H_2O$، أو الدولوميت $CaMg(CO_3)_2$، ومركبات كربونات الكالسيوم. من المعروف كيميائياً، أن قساوة الماء تنشأ عن وجود شوارد الكالسيوم بمفردها أو بوجود شوارد المغنيزيوم، وأحياناً بوجود شوارد الحديدي. تلاحظ هذه القساوة بتشكل ترسبات عند استخدم الصابون. تنتج القساوة المؤقتة من وجود شوارد الكالسيوم وشوارد البيكربونات والتي يمكن أن تزول بغلي الماء مشكلة كربونات الكالسيوم:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_{3\,(S)} + CO_2\,(g) + H_2O \qquad (31\text{-}4)$$

حيث تنحل كربونات الكالسيوم بوجود تراكيز عالية من ثاني أوكسيد الكربون:

$$CaCO_{3\,(S)} + CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (32\text{-}4)$$

إن المصادر الأساسية لثاني أوكسيد الكربون اللازمة لتحطم كربونات الكالسيوم، ينتج عن تفكك المواد العضوية الموجودة في الأوساط المائية والترسبات المائية والتربة، وليس من الغلاف الجوي أو تنفس الأحياء المائية:

$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (33\text{-}4)$$

يحدد التوازن بين كربونات الكالسيوم المنحلة وثاني أوكسيد الكربون، العديد من المعايير الكيميائية الهامة للمياه الطبيعية، كالقلوية والـ pH وتركيز شوارد الكالسيوم المنحلة، الشكل (4-4). وكما وجدنا سابقاً، إن تركيز البيكربونات في المياه الطبيعية غير الملوثة يكافئ تقريباً $1.0 \times 10^{-3}M$. حيث تعطي الأوساط المائية التي تكون على تماس مع الأحجار الكلسية $CaCO_3$، وعلى توازن مع ثاني أوكسيد الكربون الموجود في الغلاف الجوي، وبدون وجود أي مصادر للتلوث، قيمة القلوية السابقة. وعندها يكون تركيز ثاني أوكسيد الكربون المنحل في المياه مساوي إلى 1.146×10^{-5} M. أما تركيز كل من شوارد البيكربونات وشوارد الكالسيوم فيمكن حسابهما من ثابت التفكك الحمضي لثاني أوكسيد الكربون والبيكربونات:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11}$$

بالإضافة إلى ثابت الانحلال لكربونات الكالسيوم:

$$Ksp = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4.47 \times 10^{-9} \qquad (34-4)$$

حيث يعطى ثابت توازن تفاعل CO_2 مع كربونات الكالسيوم غير المنحلة بالشكل التالي:

$$CaCO_{3(S)} + CO_{2\,(aq)} + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \qquad (35-4)$$

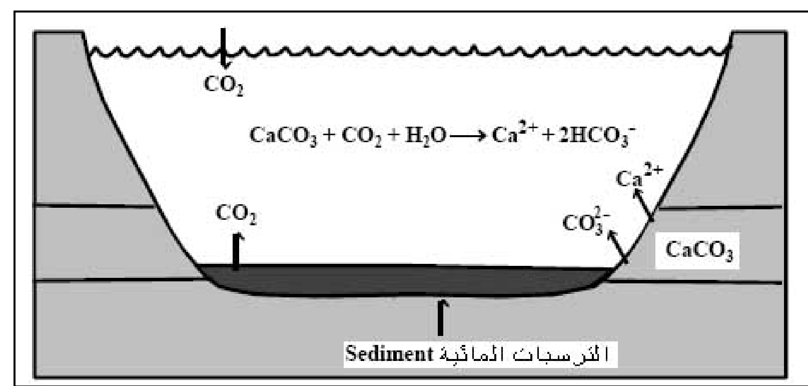
$$K = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{[CO_2]} = \frac{K_{SP}K_{a1}}{K_{a2}} = 4.24 \times 10^{-5} \qquad (36-4)$$

بتعويض قيمة تركيز ثاني أوكسيد الكربون في قيمة ثابت التفاعل السابق، والأخذ بعين الاعتبار أن تركيز شوارد الكالسيوم يساوي نصف تركيز شوارد البيكربونات، يمكن حساب تركيز Ca^{2+} وHCO_3^-:

$$[Ca^{2+}] = 4.99 \times 10^{-4}\ M \qquad [HCO_3^-] = 9.98 \times 10^{-4}\ M,$$

بتعويض القيم السابقة بثابت انحلال كربونات الكالسيوم، ينتج تركيز شاردة الكربونات:

$$[CO_3^{2-}] = 8.96 \times 10^{-6}\ M$$



الشكل (4-4): توازن ثاني أوكسيد الكربون – كربونات الكلسيوم في الاوساط المائية

من ثم يمكن أيضاً حساب تركيز شوارد الهيدروجين وpH المحلول، حيث أن:

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[CO_2]} = 2.09 \times 10^{-17} \qquad (37-4)$$

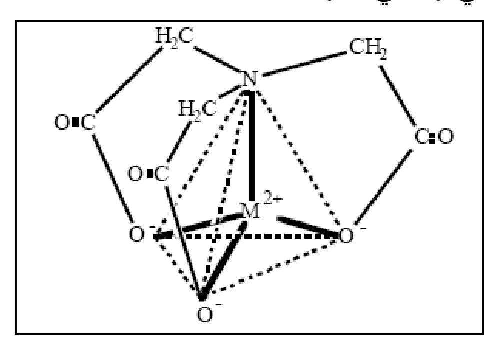
تكون هذه النتائج تقريباً ثابتة في معظم الأوساط المائية النقية، إلا في حال اختلال التوازنات السابقة أو ازدياد تركيز ثاني أوكسيد الكربون في أعماق المسطحات المائية أو ازدياد pH الناتج عن الاستهلاك الأشنيات لثاني أوكسيد الكربون.

10-4 التعقيد والمخلبة Complexation and chelation

تعتمد خواص الشوارد المعدنية المنحلة بالأوساط المائية بشكل كبير، على نوعية هذه الشوارد، وطبيعة الشوارد السالبة المعاكسة الموجودة في الوسط المائي، وطبيعة المرتبطات اللاعضوية أو العضوية المتوفرة في هذا الوسط. بالإضافة إلى ارتباط الشوارد المعدنية للجزيئات المائية مشكلةً الجزيئات المميهة، من الممكن أن ترتبط بشكل عكوس إلى الشوارد اللاعضوية السالبة أو إلى مرتبطات عضوية مشكلة معقدات معدنية.

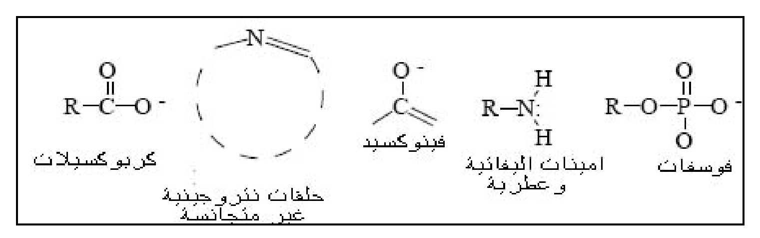
من الممكن أن تتشكل المعقدات أيضاً من اتحاد الشوارد المعدنية مع مانح إلكتروني (أساس لويس)، كاتحاد شاردة الكادميوم مع شاردة السيانيد لتشكل المعقدات $CdCN^+$، $Cd(CN)_2$، $Cd(CN)_3^-$، أو $Cd(CN)_4^{2-}$. وتدعى بهذه الحالة شاردة السيانيد بأحادية الارتباط، أي تملك زوجاً إلكترونياً واحداً فقط لترتبط به مع شاردة الكادميوم.

إن دراسة المرتبطات الأحادية، أقل أهميةً في دراسة المعقدات في الأوساط المائية، بينما تشغل دراسة المرتبطات التي تحتوي على أكثر من ذرة مرتبطة مع الشاردة المعدنية المركزية، والتي تدعى بالمخلبات، حيزاً هاماً في دراسة المعقدات المعدنية، حيث تكون المعقدات المتشكلة أكثر استقراراً من المعقدات أحادية الارتباط. حيث تزداد ثباتية المعقدات بازدياد عدد المرتبطات الموجودة على المادة المعقدة (ازدياد عدد المخالب). يمكن أن تأخذ بنية المخلبات المعدنية عدة أشكال، تشترك مع بعضها بالصفة الحلقية. يظهر الشكل (4-5) البنية الفراغية لمعقد معدن مع نتريل ثلاثي خلات، وهو معقد مخلبي رباعي الارتباط.



الشكل (4-5): شكل فراغي لمعقد نتريل ثلاثي خلات مع معدن ثنائي التكافؤ.

تحتوي المرتبطات الموجودة في الماء الطبيعي، أو الفضلات المائية، عدداً متنوعاً من المجموعات الوظيفية، والتي يمكن أن تقدم الإلكترونات اللازمة لترتبط بالشوارد المعدنية. أكثر هذه المجموعات شيوعاً:



تشكل بعض المعقدات المعدنية، مركبات هامة لاستمرار الحيـــاة لـــدى بعـــض الكائنات، مثل الحديد في الهيموغلوبين، والمغنزيوم في الصبغيات. حيث توجد بعـــض المعقدات بشكل طبيعي في المياه والتربة، وتنتج عن تحلل المواد النباتيـــة والحيوانيـــة كالدبال، والحموض الأمينية، وبعضها الآخر اصطناعي مثل معقدات ثلاثي الفوسفات، وايتيلين ثنائي أمـــين ربـــاعي الخـــلات (Etylene diamine tetra acetate (EDTA، ونتريل ثلاثي الخلات (Nitrilotriaetate (NTA، أو السترات المستخدمة بشكل واسع في تلبيس المعادن، ومعالجة المياه والمنظفات. تستطيع هذه المعقدات أن تجد طريقهـــا بشكل أو بآخر إلى الأوساط المائية من بحيرات وأنهار ومياه للشرب.

تدخل المعقدات في العديد من التفاعلات التي تتضمن كلاً من الشاردة المعدنيـــة أو المادة المعقدة المرتبطة. من ضمن هذه التفاعلات، تفاعلات أكسدة–إرجـــاع، إزالـــة زمرة الكربوكسيل، أو حلمهة. حيث يتشكل في بعض الأحيان معقدات غير ذوابة تـــساهم في ترسيب وإزالة الشوارد المعدنية من الوسط المائي، أو في حـــالات أخـــرى، تـــشكل معقدات ذوابة تساهم بزيادة حركية الشوارد المعدنية. فمثلاً تشكل معقدات EDTA مـــع الشوارد المعدنية، معقدات منحلة ثابتة جداً ومقاومة للتحطم الحيوي، تساهم في حركيـــة الشوارد المعدنية. فمن المعروف أنه لإزالة الشوارد المعدنية الثقيلة بالترسيب، يتم رفـــع قيم pH الوسط ليتشكل كنتيجة هيدروكسيدات مترسبة. بتوافر هـــذه الـــشروط مـــن pH مرتفعة، وبوجود كميات ضئيلة من مادة المعقد EDTA، يصبح الوسط مناســـباً لتـــشرده بشكل كامل، وبالتالي تشكيل معقدات ثابتة ومنحلة مع الشوارد المعدنية تفـــشل عمليـــة الترسيب.

لندرس كمثال تطبيقي وجود فضلات مائية عند pH = 11، تحتوي على كل من شوارد النحاس الثنائية بتركيز 5.0 mg/l وزيادة من EDTA بتركيز 200 mg/l كملـــح ثنائي الصوديوم (ذو التركيب $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$، والوزن الجزيئـــي 372). السؤال الذي يطرح نفسه الآن، هل توجد شوارد النحاس في المحلول بشكل معقد؟ وما هو تركيزها الحر في المحلول؟

عند قيمة pH = 11، توجد EDTA بشكل شاردي أي Y^{4-}، فتشكل مع شـــوارد النحاس معقد من الشكل CuY^{2-} وثابت تشكل هذا المعقد K_1 يعطى بالشكل:

$$K_1 = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}]\ [Y^{4-}]} = 6.3 \times 10^{18} \qquad (38\text{-}4)$$

لحساب عدد مولات الشاردة Y^{4-} نقسم وزن EDTA الموجود بـــالمحلول علـــى الوزنه الجزيئي:

$$\left[Y^{4-}\right] = \frac{200 \times 10^{-3}}{372} = 5.4 \times 10^{-4} M$$

تعطى نسبة المعقد EDTA-Cu إلى النحاس الحر بالشكل التالي:

$$K_1 \times \left[Y^{4-}\right] = \frac{[CuY^{2-}]}{\left[Cu^{2+}\right]} = 6.3 \times 10^{18} \times 5.4 \times 10^{-4} = 3.3 \times 10^{15}$$

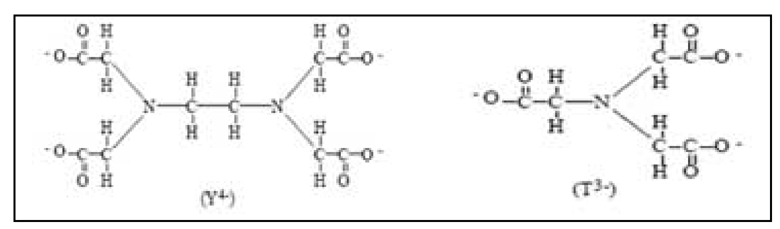
تدل النسبة الكبيرة على وجود جميع شوارد النحاس في المحلول بشكل معقد مع EDTA. يعطى التركيز المولي للنحاس الكلي الموجود بالمحلول ($7.9 \times 10^{-5}M$) بتقسيم كمية النحاس 5.0mg/l على وزنه الذري (63.55g). وبما أن جميع شوارد النحاس تقريباً تشكل معقد مع EDTA، فإن تركيز النحاس الكلي يساوي تركيز معقد النحاس−EDTA (CuY^{2-}). ويحسب تركيز النحاس الحر وفقاً:

$$\left[Cu^{2+}\right] = \frac{[CuY^{2-}]}{K_1 \times \left[Y^{4-}\right]} = \frac{7.9 \times 10^{-5}}{6.3 \times 10^{18} \times 5.4 \times 10^{-4}} = 2.3 \times 10^{-20} M$$

وهو تركيز ضئيل جداً. أما في حال وجود شوارد معدنية أخرى، فإنها ستنافس النحاس على الارتباط مع EDTA، كل منها حسب قوة ارتباطه والتي يمكن تمييزها من قيمة ثابت تشكل المعقد K مع المعدن المدروس.

يختلف تشرد EDTA بانخفاض درجة حموضة الوسط، وذلك بسبب تنافس ارتباط الشاردة المعدنية مع شوارد الهيدروجين H^+ المتوافرة في الأوساط الحامضية. حيث يتشكل كل من /HY^{3-}، H_2Y^{2-}، H_3Y^-، H_4Y/، مما يقلل بالتالي نسبة الارتباط مع الشوارد المعدنية الموجبة.

لفهم آلية تنافس شوارد الهيدروجين مع الشوارد المعدنية لتشكيل المعقدات مع المواد المعقدة (المرتبطة)، يجب أولاً دراسة تفكك المادة المعقدة بدلالة الــ pH. لهذا الغرض يمكن كمثال دراسة حمض ثلاثي خلات النتريل Nitrilotriacetic acid (NTA)، ذي البنية الكيميائية الموضحة بالشكل (4-6)، ويرمز له باختصار (H_3T). يتم استخدام هذه المادة مؤخراً كبديل عن الفوسفات في المنظفات. بشكل مشابه لمادة EDTA يشكل NTA معقدات قوية مع المعادن الثقيلة، فيزيد من قابلية حركتها وانحلاليتها، مما يشكل مشكلة بيئية ملحوظة.



الشكل (4-6): بنية شوارد كل من NTA (T^{3-})، وEDTA (Y^{4-}).

يتشرد NTA وفق ثلاث مراحل كما يلي:

$$H_3T \rightarrow H^+ + H_2T^- \qquad (39\text{-}4)$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2T^-]}{[H_3]} = 2.18\times10^{-2} \qquad pK_{a1} = 1.66 \qquad (40\text{-}4)$$

$$H_2T^- \rightarrow H^+ + HT^{2-} \qquad (41\text{-}4)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HT^{2-}]}{[H_2T^-]} = 1.12\times10^{-3} \qquad pK_{a2} = 2.95 \qquad (42\text{-}4)$$

$$HT^{2-} \rightarrow H^+ + T^{3-} \qquad (43\text{-}4)$$

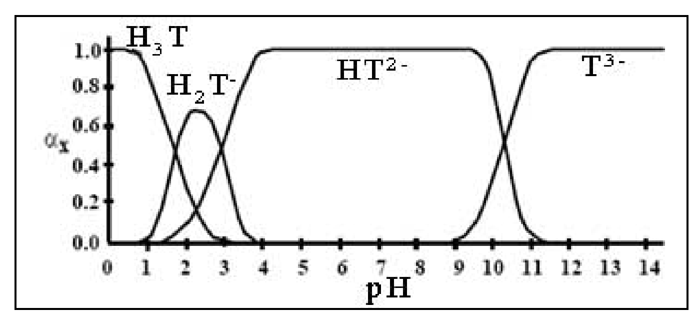
$$K_{a3} = \frac{[H^+][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5.25\times10^{-11} \qquad pK_{a3} = 10.28 \qquad (44\text{-}4)$$

تظهر هذه العلاقات أنه يمكن لجزيئة NTA أن توجد في المحاليل المائية باحدى الأشكال الأربعة H_3Y، H_2Y^-، HY^{2-}، أو Y^{3-}. وبشكل مشابه لتوزع جزيئات CO_2، HCO_3^-، أو CO_3^{2-}، وفقاً لقيم pH الوسط، يمكن دراسة توزع أشكال NTA المختلفة كتابع لقيم الـ pH. النقاط الأساسية المستخدمة لرسم نسب الجزيئات المختلفة α كتابع لقيم الـ pH الوسط معطى بالجدول (4-3)، والتابع الناتج من هذه نسب موضح بالشكل (4-7).

بدراسة هذا التابع، يمكن الملاحظة بأن الشاردة T^{3-} تكون مسيطرة فقط عند قيم pH مرتفعة، أي عند قيم pH أعلى بكثير من القيم المشاهدة في النظم البيئية الاعتيادية أو الطبيعية. والشاردة HT^{2-}، هي الشاردة المسيطرة ضمن مجال واسع من قيم الـ pH، والتي تشمل المياه الطبيعية.

الجدول (4-2) نسب جزيئات NTA المختلفة عند قيم pH محدد.

pH value	αH_3T	αH_2T^-	αHT^{2-}	αT^{3-}
pH below 1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
$pH = pKa_1$	0.49	0.49	0.02	0.00
$pH = 1/2\ (pKa_1 + pKa_2)$	0.16	0.68	0.16	0.00
$pH = pKa_2$	0.02	0.49	0.49	0.00
$pH = 1/2\ (pKa_2 + pKa_3)$	0.00	0.00	1.00	0.00
$pH = pKa_3$	0.00	0.00	0.50	0.50
pH above 12	0.00	0.00	0.00	1.00



الشكل (4-7): رسم تخطيطي لنسب توزع أشكال NTA المختلفة كتابع لقيم pH الوسط المائي.

✍ انحلالية الشوارد المعدنية كتابع لقيم الـــ pH

تستخدم المواد المخلبية، مثل NTA، في المنظفات أو محاليل الطلـــي الغلفـــاني، ويأتي القلق الرئيسي من انتشارها في الأوساط المائية من إمكانية حل وتشكيل مخلبات مع أملاح المعادن الثقيلة المترسبة في هذه الأوساط. حيث يعتمـــد انحـــلال واســـتقرار المعدن مع المادة المعقدة على عدة عوامل، منها ثبات المعقد الناتج، وتركيـــز المـــادة المعقدة، وpH الوسط، وطبيعة الملح المعدني بشكله الراسب.

لندرس تأثير العوامل السابقة بمثال، هو انحلال الرصـــاص مـــن هيدروكـــسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ الراسب، بوجود NTA عند $pH = 8$.

بدراسة تشرد NTA عند هذه الشروط، يلاحظ أنه عنـــد قيمـــة $pH = 8$ يكـــون بالشكل المتشرد HT^{2-}، بذلك يكون تفاعل الانحلال الكلي:

$$Pb(OH)_{2(s)} + HT^{2-} \leftrightarrow PbT^{-} + OH^{-} + H_2O \qquad (45\text{-}4)$$

يعبر التفاعل السابق عن حاصل مجموع التفاعلات التالية:

$$Pb(OH)_{2(s)} \leftrightarrow Pb^{2+} + 2OH^{-} \qquad (46\text{-}4)$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][OH^{-}]^2 = 1.61 \text{ x } 10^{-20} \qquad (47\text{-}4)$$

$$HT^{2-} \leftrightarrow H^{+} + T^{3-} \qquad (48\text{-}4)$$

$$K_{a3} = \frac{[H^{+}][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5.25 \times 10^{-11} \qquad (49\text{-}4)$$

$$Pb^{2+} + T^{3-} \leftrightarrow PbT^{-} \qquad (50\text{-}4)$$

$$K_f = \frac{[PbT^{-}]}{[Pb^{2+}][T^{3-}]} = 2.45 \times 10^{11} \qquad (51\text{-}4)$$

$$H^{+} + OH^{-} \leftrightarrow H_2O \qquad (52\text{-}4)$$

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{[H^{+}][OH^{-}]} = \frac{1}{1.0 \times 10^{-14}} \qquad (53\text{-}4)$$

المجموع:

$$Pb(OH)_{2(s)} + HT^{2-} \leftrightarrow PbT^{-} + OH^{-} + H_2O$$

$$K = \frac{[PbT^{-}][OH^{-}]}{[HT^{2-}]} = \frac{K_{SP}K_{a3}K_f}{K_w} = 2.07 \times 10^{-5} \qquad (54\text{-}4)$$

لنفترض وجود 25 ملغ/ليتر من ملح نتريل ثلاثي خلات NTA ثلاثي الصوديوم $N(CH_2CO_2Na)_3$، ذو الوزن الجزيئي 257. وبذلك يكون تركيز NTA الكلي بالمحلول 9.7×10^{-5} مول/ليتر. وبافتراض أنه عند pH=8 يكون الرصاص في المحلول بحالة توازن مع الحالة الصلبة، وNTA يكون إما في حالة تشرد HT^{2-} أو بشكل معقد مع الرصاص PbT^-. يمكن تحديد الشكل المسيطر بحساب النسبة $[PbT^-]/[HT^{2-}]$، وذلك من ثابت توازن التفاعل الكلي:

$$\frac{[PbT^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{K}{[OH^-]} = \frac{2.07 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-6}} = 20.7 \qquad (55\text{-}4)$$

بما أن النسبة هي أكبر من الواحد فإن الشكل المسيطر عند هذه الشروط هو الشكل المعقد مع الرصاص PbT^-. حيث تحسب كمية المعقد بتعويض تركيز NTA بالنسبة السابقة:

$$\frac{[PbT^-]}{9.7 \times 10^{-5}} = 20.7 \quad \Rightarrow \quad \left[PbT^-\right] = 2.0079 \times 10^{-3}\, mol/l$$

تعتمد النسبة السابقة على pH الوسط، حيث من الممكن أن تزداد بازدياد الـــــ pH.

دراسة انحلال كربونات المعادن

من المعروف أن الكربونات هي الشكل المسيطر في الأوسط المائية الطبيعية، إضافة إلى ذلك هناك الكثير من الشوارد المعدنية (مثل الرصاص) تشكل كربونات راسبة وثابتة ضمن مجالات الـــ pH العادية في هذه المياه. كمثال مشابه لانحلال هيدروكسيد الرصاص السابق، يمكن دراسة انحلال كربونات المعادن بوجود مادة معقدة NTA. لهذا الغرض نفترض أن التوازن يحدث بين كربونات المعادن والمادة المعقدة، كمثال $PbCO_3$ عوضاً عن $Pb(OH)_2$ مع NTA. لنفرض في هذا المثال أن تركيز ملح NTA ثلاثي الصوديوم في المحلول هو 25 ملغ/ليتر، و pH = 7، لنحدد الآن فيما إذا كان الرصاص يشكل معقد منحل مع NTA أو يبقى بشكل كربونات راسبة. إن شاردة الكربونات CO_3^{2-}، تتفاعل مع H^+ لتشكل شاردة البيكربونات HCO_3^- وفقاً للتوازنات:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad (56\text{-}4)$$

$$K'_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad (57\text{-}4)$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad (58\text{-}4)$$

$$K'_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad (59\text{-}4)$$

من جهة أخرى، يلاحظ عند دراسة توزع جزيئات CO_2، HCO_3^-، وCO_3^{2-}، أنه في مجال pH من 7 حتى 10 الجزيئات المسيطرة هي البيكربونات، لذلك فإن أي تفكك لكربونات الرصاص، سوف يؤدي إلى تحول شاردة CO_3^{2-} المتحررة إلى HCO_3^-، معطية التفاعل الكلي بالشكل:

$$PbCO_{3(s)} + HT^{2-} \leftrightarrow PbT^- + HCO_3^- \quad (60\text{-}4)$$

إن هذا التفاعل هو محصلة عدة تفاعلات تسلسلية و تتم كالتالي:

$$PbCO_{3(s)} \leftrightarrow Pb^{2+} + CO_3^{2-} \quad (61\text{-}4)$$

$$Ksp = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = 1.48 \times 10^{-13} \quad (62\text{-}4)$$

$$Pb^{2+} + T^{3-} \leftrightarrow PbT^- \quad (63\text{-}4)$$

$$K_f = \frac{[PbT^-]}{[Pb^{2+}][T^{3-}]} = 2.45 \times 10^{11} \quad (64\text{-}4)$$

$$HT^{2-} \leftrightarrow H^+ + T^{3-} \quad (65\text{-}4)$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5.25 \times 10^{-11} \quad (66\text{-}4)$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- \quad (67\text{-}4)$$

$$\frac{1}{K'_{a2}} = \frac{[HCO_3^-]}{[H^+][CO_3^{2-}]} = \frac{1}{4.69 \times 10^{-11}} \quad (68\text{-}4)$$

المجموع: $PbCO_{3(s)} + HT^{2-} \leftrightarrow PbT^- + HCO_3^-$

$$K = \frac{[PbT^-][HCO_3^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{K_{SP}K_{a3}K_f}{K'_{a2}} = 4.06 \times 10^{-2} \quad (69\text{-}4)$$

نلاحظ من ثابت التفاعل النهائي K، أن درجة انحلال $PbCO_3$ لتشكل المعقد PbT^- تتعلق بتركيز شوارد البيكربونات في المحلول. لكن في المياه الطبيعية، غير

الملوثة، وجد أن قيمة تركيز شوارد البيكربونات مساوية إلى 1.0×10^{-3}، وباستخدام هذه القيمة يمكن حساب نسبة شوارد PbT^- إلى NTA الحرة:

$$\frac{[PbT^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{K}{[HCO_3^-]} = \frac{4.06\times10^{-2}}{1.0\times10^{-3}} = 40.6 \qquad (70\text{-}4)$$

بذلك، ووفقاً لشروط الوسط، فإن أكثرية NTA الموجودة في المحلول، على تماس مع كربونات الرصاص الراسبة، تكون بشكل معقد. نلاحظ من العلاقة السابقة، أنه كلما ازداد تركيز شوارد البيكربونات في الوسط، كلما تناقص نسبة المعقد PbT^-، والعكس يكون صحيحاً.

تأثير شوارد الكالسيوم على تفاعلات تشكل مركبات معدنية مخلبية قليلة الانحلال

إن شوارد الكالسيوم، والتي تكون موجودة بشكل طبيعي في المياه، من الممكن أن تدخل في تفاعلات تنافس مع الشوارد المعدنية الأخرى، لتشكل معقدات مع المركبات المخلبية. فمثلاً، عند قيمة $pH = 7$ تتفاعل شوارد الكالسيوم مع NTA وفقاً للتفاعل:

$$Ca^{2+} + HT^{2-} \leftrightarrow CaT^{-} + H^{+} \qquad (71\text{-}4)$$

ذات ثابت التفاعل:

$$K' = \frac{[CaT^-][H^+]}{[Ca^{2+}][HT^{2-}]} = 1.48\times10^{8}\times5.25\times10^{-11} = 7.75\times10^{-3} \qquad (72\text{-}4)$$

حيث أن ثابت تشكل CaT^- يساوي 1.48×10^{8}. إن كمية NTA التي تتفاعل لتشكل معقد مع شوارد الكالسيوم تتعلق بتركيز الأخير وبقيمة pH الوسط. يعطى تركيز شوارد الكالسيوم في المحاليل الطبيعية بالمقدار 1.0×10^{-3}، وبفرض أن قيمة $pH = 7$، فإن نسبة NTA الموجودة في المحلول بشكل معقد مع الكالسيوم إلى HT^{2-} تساوي:

$$\frac{[CaT^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]}K' = \frac{1.0\times10^{-3}}{1.0\times10^{-7}}\times7.75\times10^{-3} = 77.5 \qquad (73\text{-}4)$$

بذلك فإن معظم NTA الموجودة في المحلول سوف تظهر بشكل معقد مع الكالسيوم (CaT^-)، والذي يمكن أن يتفاعل مع كربونات الرصاص وفقاً للتفاعل:

$$PbCO_{3(s)} + CaT^{-} + H^{+} \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^{-} + PbT^{-} \quad (74\text{-}4)$$

$$K'' = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-][PbT^-]}{[CaT^-][H^+]} \quad (75\text{-}4)$$

يمكن الحصول على التفاعل الأخير بطرح تفاعل تشكل المعقد مع الرصاص من تفاعل تشكل المعقد مع الكالسيوم:

$$PbCO_{3(s)} + HT^{2-} \leftrightarrow PbT^{-} + HCO_3^{-} \quad (76\text{-}4)$$

$$K = \frac{[PbT^-][HCO_3^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{K_{SP}K_{a3}K_f}{K'_{a2}} = 4.06\times10^{-2} \quad (77\text{-}4)$$

$$-(Ca^{2+} + HT^{2-} \leftrightarrow CaT^{-} + H^{+}) \quad (78\text{-}4)$$

$$K' = \frac{[CaT^-][H^+]}{[Ca^{2+}][HT^{2-}]} = 7.75\times10^{-3} \quad (79\text{-}4)$$

المحصلة: $PbCO_{3(s)} + CaT^{-} + H^{+} \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^{-} + PbT^{-}$

$$K'' = \frac{K}{K'} = \frac{4.06\times10^{-2}}{7.75\times10^{-3}} = 5.24 \quad (80\text{-}4)$$

يمكن بكل سهولة معرفة نسبة توزع NTA مابين PbT^- و CaT^- وذلك من خلال معرفة قيمة الثابت "K. ففي المياه الطبيعية الحاوية على NTA المعقدة مع الكالسيوم و pH=7، وتركيز HCO_3^- مساوي $1.0\text{x}10^{-3}$ وتركيز شوارد الكالسيوم مساوي $1.0\text{x}10^{-3}$، والحاوية أيضاً على كمية كافية من كربونات الرصاص الراسب، فإن نسبة توزع NTA ما بين الرصاص والكالسيوم تكون:

$$\frac{[PbT^-]}{[CaT^-]} = \frac{[H^+]K''}{[Ca^{2+}][HCO_3^-]} = \frac{1.0\times10^{-7}\times5.24}{1.0\times10^{-3}\times1.0\times10^{-3}} = 0.524 \quad (81\text{-}4)$$

حيث يلاحظ أنه فقط 1/3 كمية NTA الموجودة سوف تشكل معقد مع الرصاص، بذلك فإن كمية الرصاص المنحلة والمشكلة معقد مع NTA، تختلف وفقاً لكمية شوارد الكالسيوم المتوافرة في المحلول.

11-4 الفوسفات في المياه Phosphates in water

تستخدم الفوسفات (أو أكاسيدها السالبة) خاصةً متعددة الفوسفات في معالجة المياه، وإزالة القساوة، ذلك كلاقط لشوارد الكالسيوم المنحلة أو المعلقة، كما يستخدم في

صناعة المنظفات لمنع ترسيب شوارد الكالسيوم الموجودة في الميـــاه. كمـــا يـــستخدم الفوسفات في معالجة المياه، كمانع تكلس، حيث يمنـــع ترســـب كربونـــات الكالـــسيوم بتخفيضه نسبة التركيز التوازني لشوارد الكالسيوم الحر في المحلول.

إن أبسط أشكال الفوسفات الموجودة في المياه هي شاردة الأورتوفوسفات (PO_4^{3-})، التي يمكن أن ترتبط مع ثلاث شوارد هيدروجين H^+ لتشكل حمض الفوسفور H_3PO_4. يملك حمض الفوسفور قيم ثوابت تشرد $pK_{a1}=2.17$، و$pK_{a2}=7.31$ و$pK_{a3}=12.36$. وبسبب صعوبة إزالة الهيدروجين الثالث، كما هو ملاحظ من قيم pK_{a3} المرتفعة، فإنه يتطلب شروط أساسية قوية للحصول على الشاردة PO_4^{3-} بشكلها الحر في الأوساط المائية. يمكن أن تنشأ هذه الشاردة في المياه الطبيعية نتيجةً لحلمهة البوليميرات الفوسفاتية. وبالعكس يمكن أن تتكاثف شاردة الأورثوفوسفات لتعطي سلاسل خطية من متعددة الفوسفات، تبدأ من تشكل ثنائي الفوسفات $P_2O_7^{4-}$ (بيرفوسفات):

$$2PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow P_2O_7^{4-} + 2OH^- \qquad (82\text{-}4)$$

حيث يمكن أن يتشكل بمرحلة أخرى مركبات ثلاثية الفوسفات$P_3O_{10}^{5-}$، ومن ثم تشكل سلسلة طويلة من متعددة الفوسفات Polyphosphates، بشكل سلسلة خطية أو متفرعة ترتبط فيها ذرات الفوسفات عبر ذرات الأوكسجين. يلاحظ من التفاعل السابق، أن ازدياد حموضة الوسط تحفز تفاعلات البلمرة.

HO–P(=O)(OH)–O–P(=O)(OH)–O–P(=O)(OH)–OH

حمض ثلاثي فوسفور

HO–P(=O)(OH)–O–P(=O)(OH)–OH

حمض ثنائي فوسفور

عند معايرة جزيئة خطية من حمض متعدد الفوسفات بأساس عياري، تحدث نقطة انعطاف في منحني المعايرة عند قيم pH مقاربة للقيمة 4.5 ونقطة انعطاف أخرى عند $pH \approx 9.5$. تفسر هذه النتائج، بأن ذرات الهيدروجين الموجودة في زمرة الهيدروكسيل (عدا الزمرتين الجانبيتين) تتشرد بسهولة عند pH أقل من 4.5 بذلك يخسر حمض الفوسفور الثلاثي ($H_5P_3O_{10}$)، ثلاث ذرات هيدروجين لتعطى شاردة $H_2P_3O_{10}^{3-}$. يخسر هذا الأخير ذرتي هيدروجين المتبقيتين والمرتبطتين مع زمر

الهيدروكسيل الجانبية، عند pH أقل من 9.5 لتشكل شاردة $P_3O_{10}^{5-}$. أي أن نقطة الانعطاف عند $PH \approx 4.5$ تعطي فكرة عن عدد الجزيئات الفوسفورية أي طول السلسلة، أما الحجم اللازم للوصول إلى نقطة الانعطاف عند $PH \approx 9.5$ فتعطي فكرة عن عدد الجزيئات الفوسفورية الجانبية (اثنتين في السلسلة الخطية وأكثر في حالة التشعب).

H تتشرد بسهولة

$HO-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-OH \xrightarrow{-3H^+} HO-P(=O)(O^-)-O-P(=O)(O^-)-O-P(=O)(O^-)-OH$

$H_5P_3O_{10}$

مراحل تشرد حمض ثلاثي فوسفات

$\xrightarrow{-2H^+}$ $^-O-P(=O)(O^-)-O-P(=O)(O^-)-O-P(=O)(O^-)-O^-$

$P_3O_{10}^{5-}$

تعتمد حلمهة البوليميرات الفوسفاتية على عدة عوامل أهمها pH الوسط، (تـزداد بازدياد pH)، ووجود بعض المتعضيات أو المواد الكيميائية في الوسط المائي. حيـث يحفز وجود الأشنيات وبعض العضويات الدقيقة عمليـة الحلمهـة. حيـث أن وجـود الأشنيات وحدوث عملية البناء الحيوي، تساهم برفع قيم pH الوسط:

$$HCO_3^- + H_2O + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + OH^- + O_2 \qquad (83\text{-}4)$$

تتصف، من جهة أخرى، معقدات المعادن مع متعدد الفوسفات، بكونهـا غيـر ثابتة مقارنةً مع معقدات EDTA وNTA، حيث تتفكك وتتحلمه بسرعة. وتعـد أيـضاً سهلة التشكل، حيث تستطيع تشكيل معقدات حتى مع المعادن الترابية القلوية، وتكـون معقدات متعدد الفوسفات الحلقية، بشكل عام، أضعف من معقـدات متعـدد الفوسـفات الخطية وذلك بسبب الإعاقة الفراغية.

12-4 معقدات الدِّبال Humic substanes complexation

تعد مواد الدِّبال Humic substances ومعقداته من أهـم المعقـدات العـضوية المتشكلة طبيعياً في الأوساط المائية، حيث تصنف بأنها مواد مقاومـة للـتحطم. تنـتج خلال تفكك بقايا النباتات وأوراق الشجر، وتوجد بشكل طبيعي في التربة والمـستنقعات

والنسج النباتية المتفحمة، أو بالأحرى في أي مكان توجد فيه كميات كبيرة من النباتات المتفسخة.

يصنف الدبال وفقاً لانحلاليته، فمثلاً عند استخلاص الدبال بأساس قوي ثم تحميض المحلول الناتج، سوف تظهر المكونات التالية:

- مادة لا تستخلص بالأساس في المرحلة الأولى وتدعى هيومين humin.
- مادة تستخلص بالأساس ثم تترسب بوجود الحمض وتدعى حمض الدبال humic acid.
- مادة تستخلص بالأساس وتبقى منحلة بإضافة الحمض وتدعى بحمض الفولفيك Fulvic acid.

تعد المركبات الثلاث هامة في العمليات البيئية، فكون حمض الفولفيك منحل في الأوساط المائية، يظهر تأثيره كمادة منحلة، مشكلاً المعقدات المنحلة، أما حمض الدبال والهيومين، فيظهر تأثيرهما بتبادل المواد المنحلة مثل الشوارد والمواد العضوية. تملك مركبات الدبال وزن جزيئي مرتفع، يتراوح بين عدة مئات بالنسبة لحمض الفولفيك وعشرات الآلاف للهيومين وحمض الهيوميك، وهي جزيئات كبيرة متعددة الشحنات، تحتوي هيكل كربوني ذو خواص عطرية، ووظائف متعددة تحتوي معظمها على الأوكسجين. يتضمن التركيب الأولي لمعظم المركبات الدبالية على: C، بنسبة 45-55%، وO 30-45%، وH 3-6%، وN 1-5%، وS 0-1%. يأخذ حمض الفولفيك (أصغر مركبات الدبال) الصيغة الافتراضية التالية، والتي تحوي عدة زمر وظيفية تختلف بكميتها ونوعيتها من عينة لأخرى.

تظهر البنية الافتراضية لحمض الفولفيك العديد من المجموعات الوظيفية، والتي تختلف باختلاف مصدر العينة، من هذه المجموعات زمر الكربوكسيل، الفينول، الكحول والكربونيل. يعد ارتباط مركبات الدبال مع الشوارد المعدنية، من أهم الخواص

النوعية لهذه المركبات، ويتم هذا الارتباط عادة بشكل مخلبات، بين زمرتين حمضيتين أو بين زمرة حمضية وأخرى فينولية أو مع زمرة حمضية فقط.

إن الضوابط التي تحكم تشكيل معقدات الدبال مع المعادن في الأوساط المائية الطبيعية، غير معروفة بشكل جيد. حيث يشكل الدبال أهم وأقوى معقداته مع شوارد الحديد والألمنيوم، ويرتبط بشكل ضعيف مع شوارد المغنيزيوم. أما ارتباطه مع الشوارد الأخرى كالنيكل، والرصاص، والكالسيوم والزنك فيكون متفاوتاً أو متوسط القوة. تظهر معقدات حمض الفولفيك مع شوارد الحديد لون اصفر مميز في الوسط المائي، وهو اللون المشاهد في بعض الأوساط المائية كالأنهر والبحيرات. أما المركبات الدبالية غير المنحلة (هيومين وحمض الهيوميك)، فتلعب دوراً هاماً في التبادل الشاردي وتجميع وعزل بعض المعادن في الأوساط المائية.

بدأ الاهتمام بدراسة المركبات الدبالية في المياه منذ عام 1970، حيث تم ملاحظة وجود مركبات مثل ثلاثي هالو ميتان THMs (Cx_3H)، Trihalomethane. كالكلوروفرم وثنائي برومو كلوروميتان، ويعتقد أنها مركبات مسرطنة، تنتج من تفاعل الدبال مع الكلور المستخدم في معالجة مياه الشرب. لذلك يجب التخلص من المركبات الدبالية الموجودة في المياه قبل معالجتها وتطهيرها بالكلورة.

13-4 تفاعلات الأطوار Phase interactions

التفاعلات المتجانسة في المياه الطبيعية والملوثة تكون نادرة، إذ غالباً ما تتدخل الجزيئات الموجودة في الوسط المائي مع الأطوار المحيطة بها متسببة بحدوث الظواهر الكيميائية والحيوية. يبين الشكل (٤-٨) أهم التفاعلات بين المواد الموجودة في الأوساط المائية والأطوار المختلفة المحيطة، حيث يلاحظ العديد من الأمثلة حول تداخلات الأطوار في الماء، ومن أهم هذه التفاعلات:

1. <u>إنتاج الكتلة الحيوية:</u> ويتم ذلك نتيجة لعمليات التركيب الضوئي والتي تقوم بها الأشنيات، حيث يتم تبادل المواد الصلبة المنحلة والغازات بين الماء والخلايا الحيوية.

2. <u>تفكك الكتلة الحيوية:</u> ويتم بوجود البكتيريا في الوسط المائي، وهي عمليات معاكسة لعملية الإنتاج الحيوي.

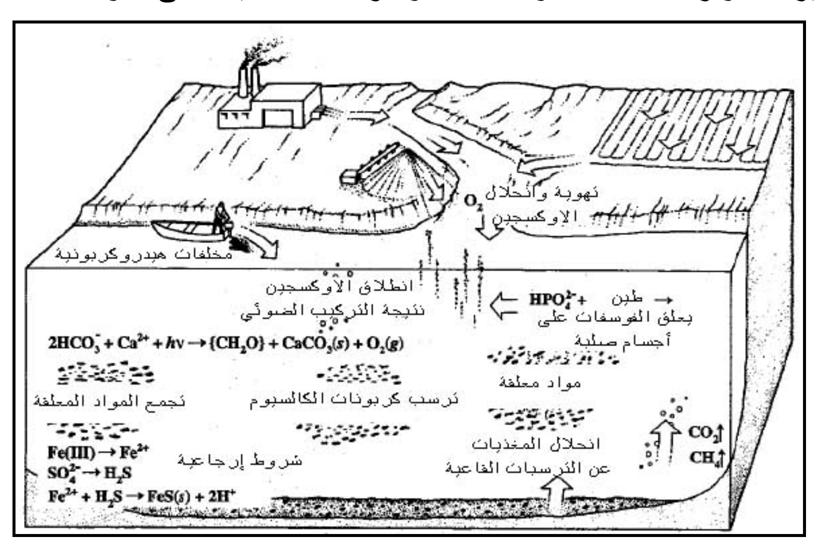
3. <u>التفاعلات الكيميائية:</u> التي تؤدي إلى تشكل مركبات صلبة معلقة، أو مترسبة، أو غازية.

4. <u>امتزاز أو تشكل معلقات:</u> يدخل العديد من العناصر، مثل الحديد أو آثار العناصر، إلى الأوساط المائية بشكل معلقات أو مواد ممتزة على بعض الأطوار الأخرى.

5. <u>انحلال:</u> بعض الفحوم الهيدروجينية أو بعض المبيدات الحشرية في الأوساط المائية.

6. دخول الطمي وتشكل الترسبات القاعية Sediment في الوسط المائي.

تم الإشارة سابقاً إلى تأثير الغلاف الجوي على كمية الغازات المنحلة، وسندرس هنا تأثير الأطوار الصلبة، كالمواد المعلقة والترسبات القاعية، على الأوساط المائية.



الشكل (4-8): توضيح لأهم العمليات الكيميائية البيئية

في الأوساط المائية والمتضمنة تفاعلات مع الأطوار الأخرى.

⮪ الترسبات القاعية Sediment

الترسبات القاعية أو الثفالة، هي عبارة عن طبقة من مواد دقيقة، تغطي أسفل الأنهار، الجداول، البحيرات، المصبات أو المحيطات، وتتألف بشكل رئيسي من مزيج جسيمات متفاوتة الحجم، كالغضار والرمل والطمي ممزوجة مع مواد عضوية. يختلف تركيبها من وسط مائي لآخر، فتكون أحياناً مؤلفة من مواد لا عضوية صرفة، وأحياناً أخرى يغلب وجود المواد العضوية في تركيبها، لذلك تشكل الثفالة أو الترسبات المائية مخزناً أو مرتعاً للأحياء الدقيقة، بالإضافة إلى المواد الكيميائية وحطام الملوثات. تختلف الترسبات القاعية عن التربة المرطبة، كونها لا هوائية وتوجد في ظروف إرجاعية، وأكثر قدرةً على تبادل المواد مع الوسط المائي، بالإضافة إلى أنها أكثر غنى بالمواد العضوية. بذلك تكون هذه الترسبات القاعية مصدراً لدخول المغذيات أو المواد الكيميائية أو الملوثات إلى السلسلة الغذائية المائية، وتلعب بعض المتعضيات والكائنات الحية التي تعيش فيها دوراً كبيراً في تشكلها. فبذلك لمعرفة مدى تلوث وسط مائي ما، نلجأ لدراسة عينات من ترسباته القاعية.

تتشكل الترسبات القاعية نتيجةً للعمليات الفيزيائية من ري وحرث وجرف، بالإضافة إلى عمليات الترسيب التي تحدث نتيجة تفاعلات كيميائية في الوسط المائي. مثال عن هذه التفاعلات، تفاعل نفايات المياه الحاوية على الفوسفات والتي تصل إلى الأوساط المائية الغنية بشوارد الكالسيوم:

$$5Ca^{2+} + H_2O + 3HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_{3(s)} + 4H^+ \quad (84\text{-}4)$$

كما يتم تفاعل ترسيب كربونات الكالسيوم في وسط مائي غني بثاني أوكسيد الكربون وذي تراكيز عالية من الكالسيوم:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_{3(5)} + CO_{2\,(g)} + H_2O \quad (85\text{-}4)$$

أو نتيجة ارتفاع pH الوسط المائي الناتج عن عمليات التركيب الضوئي:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + CaCO_{3(5)} + O_{2(g)} \quad (86\text{-}4)$$

من جهة أخرى، يؤدي انخفاض قيمة pH الوسط المائي إلى ترسب حمض الدبال الموجود فيه. كما تؤدي أكسدة بعض الأشكال المرجعة إلى تحويلها إلى جزيئات غير منحلة، كأكسدة الحديد الثنائي إلى حديد ثلاثي، ليتشكل هيدروكسيل الحديد غير المنحل:

$$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \qquad (87\text{-}4)$$

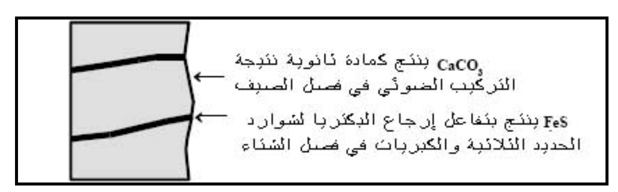
بشكل معاكس، ترجع بعض أنواع البكتيريا الحديد الثلاثي الموجود في الوسط المائي إلى حديد ثنائي. كما تستخدم بعض البكتيريا الأخرى، في شروط لاهوائية وعند أعماق كافية، شوارد الكبريتات كمستقبل إلكتروني وتحولها إلى الشكل المرجع، ككبريت الهيدروجين:

$$SO_4^{2-} \xrightarrow{\text{Anaerobic Bacteria}} H_2S \qquad (88\text{-}4)$$

تدخل شوارد الكبريتيد بتفاعلات مع شوارد الحديد الثنائية معطية كبريتيد الحديدي الراسب:

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+ \qquad (89\text{-}4)$$

يحدث عادةً هذا النوع من التفاعلات خلال فصل الشتاء وبشكل متواتر، فيشكل عبر الترسبات القاعية، الشكل (4-9)، طبقات متعاقبة من كبريتيد الحديدي، تتخللها طبقات من كربونات الكالسيوم التي تتشكل خلال فصل الصيف (نتيجةً لزيادة التركيب الضوئي وارتفاع الـ pH).



الشكل (4-9): توضيح لتشكل الطبقات المتعاقبة من FeS وCaCO3 في الترسبات القاعية.

تنحل بعض الأملاح الكيميائية الموجودة في الترسبات القاعية، تبعاً لثابت انحلالها Ksp، فتوجد حرةً في المياه، كالشوارد المعدنية، أو بوجود المخلبات تشكل معقدات ذوابة معها. يبين الجدول (4-4)، الأشكال التي توجد فيها بعض المعادن ضمن الوسط المائي، حيث تأخذ الشكل المرجع في الأعماق اللاهوائية، وتترسب بشكل كبريتيد معدنية، ويساهم تعرض هذه الترسبات للهواء، إلى تحرر المعادن الثقيلة منها.

تدخل بعض الأكاسيد أو هيدروكسيدات المعادن المترسبة (كهيدروكسيدات المغنزيوم أوالألمنيوم)، مع بعض الشوارد المعدنية (الحرة أو المعقدة) الموجودة في الوسط المائي بتفاعلات امتزاز أو تبادل شاردي، حيث تزيح شوارد الهيدروجين أو شوارد الهيدروكسيل مما يساهم بتشكيل وقاءً هاماً لهذه الاوساط.

الجدول (4-3) أشكال المركبات المعدنية اللاعضوية المستقرة تحت الشروط المؤكسدة أو المرجعة.

المعدن	الشكل المؤكسد	الشكل المرجع
الكادميوم	$CdCO_3$	CdS
النحاس	$Cu_2(OH)_2CO_3$	CuS
الحديد	$Fe_2O_3•x(H_2O)$	FeS, FeS2
الزئبق	HgO	HgS
المنغنيز	$MnO_2•x(H_2O)$	MnS, $MnCO_3$
النيكل	$Ni(OH)_2$, $NiCO_3$	NiS
الرصاص	$2PbCO_3•Pb(OH)_2$, $PbCO_3$	PbS
الزنك	$ZnCO_3$, $ZnSiO_3$	ZnS

$$M–OH + Mt^{z+} \leftrightarrow M\text{-}OMt^{(z-1)+} + H^+ \quad (90\text{-}4)$$

$$M – OH + MtL^{2+} \leftrightarrow M – OMtL^{(z-1)+} + H^+ \quad (91\text{-}4)$$

$$M – OH + MtL^{2+} \leftrightarrow M – (MtL)^{(z+1)+} + OH^- \quad (92\text{-}4)$$

$$\begin{matrix} M–OH \\ \\ M–OH \end{matrix} + Mt^{z+} \rightleftharpoons \begin{matrix} M–O \\ \\ M–O \end{matrix} Mt^{z-2} \quad (93\text{-}4)$$

يكون الامتزاز فيزيائي أو كيميائي، ويؤدي في بعض الأحيان إلى ترسب المواد الممتزة. وفي الحالات الأخرى، يحدث الامتزاز لبعض الشوارد السالبة أيضاً وفق آليات مختلفة، فمثلاً تشكل شوارد الكبريتات والفوسفات روابط كيميائية عند pH منخفض ($pH < 7$)، حيث يتم التبادل الشاردي بين شوارد الفوسفات وهيدروكسيدات المعادن المترسبة وفقاً للنموذج التالي:

$$\begin{matrix} M-OH \\ \\ M-OH \end{matrix} + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons \begin{matrix} M-O \\ \\ M-O \end{matrix} \!\!> P <\!\! \begin{matrix} OH \\ \\ O \end{matrix} + 2OH^- \qquad (94\text{-}4)$$

بينما تمتز شوارد الكلوريد والنترات وفقاً لآلية امتزاز كهربائية ساكنة.

تلعب الفوسفات، كما وجدنا سابقاً، دوراً غذائياً هاماً في الوسط المائي، حيث يعد المعيار الأساسي لنمو الأشنيات. وتحدد كمية الفوسفات المتبادلة بين الوسط المائي والترسبات القاعية، كمية الفوسفات المنحلة المتوافرة لتغذية الأشنيات. يصنف الفوسفات الموجود في الترسبات القاعية إلى:

أملاح الفوسفات اللاعضوية أهمها هيدروكسي أباتايت Hydroxyapatite $Ca_5OH(PO_4)_3$.

فوسفات غير محتجزة Nonoccluded مثل شاردة الفوسفات المرتبطة مع سطح أكاسيد السيليكا أو كربونات الكالسيوم، وهي أكثر انحلالية من الفوسفات المحتجزة.

فوسفات محتجزة Occluded توجد هنا شاردة الفوسفات ضمن هيكل ضخم من أكاسيد المعادن المميهة كالحديد وسيليكات الألمنيوم.

مركبات الفوسفات العضوية والتي تدخل بتركيب البنية الحيوية، كالبكتيريا والأشنيات.

تعد سعة التبادل الشاردي للشوارد الموجبة /CEC/ Cation exchenge capacity، من أهم الخواص المميزة للترسبات القاعية المائية. وهي قياس سعة استيعاب المادة الصلبة لامتزاز الشوارد الموجبة في الوسط المائي. تختلف هذه السعة باختلاف pH الوسط وتركيز الأملاح فيه. وتختلف عن سعة تبادل شاردة معينة، /ECS/ Exchangeable cation status، والتي تشير إلى كمية الشاردة المدروسة المرتبطة مع كمية معينة من الترسبات القاعية.

يقاس كل من CEC وECS بعدد المكافئات في 100 غ من الترسبات القاعية meq /100gr، وتتضمن الطريقة العامة لقياس سعة التبادل الشاردي CEC والتي تتراوح قيمتها ضمن المجال 30 meq/100g – 20 في ترسبات المياه العذبة، بمعالجة

العينة المدروسة بملح الأمونيوم، حيث يتم بذلك إشباع كافة الأماكن القابلة للارتباط في الترسبات القاعية بالأمونيوم. تستخلص شوارد الأمونيوم ثانية بمحلول كلوريد الصوديوم العياري، ومن ثم تحديد كميتها بالمعايرة الحجمية باستخدام حمض عياري. أما سعة تبادل شاردة معينة ECS، فتحدد بنزع جميع الشوارد المتبادلة مع الثقالة باستخدام محلول خلات الأمونيوم، ومن ثم يتم تحديد الشاردة المعدنية الموجبة المعنية في المحلول الناتج، وذلك باتباع طريقة تحليل كل شاردة على حدة، وتتراوح نسبتها في الترسبات القاعية للمياه العذبة تبعاً للشاردة المدروسة بين أقل من 1 إلى 20meq/100g.

المركبات العضوية في الترسبات القاعية:

إن مصدر المركبات العضوية في الترسبات القاعية، هو العوالق الحيوانية وبراز الأحياء المائية وجثثها، بالإضافة إلى المبيدات الزراعية وفائض الأسمدة المحملة بالتربة. بذلك يكون هناك تنوع كبير بأنواع المواد العضوية الموجودة في الأوساط المائية والراسبة. حيث تؤثر هذه المركبات الموجودة في الجسم المائي على تفاعلات المواد المعلقة المائية والترسبات القاعية، وتساهم المعلقات والغرويات أثناء ترسبها بامتزاز ونقل هذه المواد العضوية من ضمن الأوساط المائية إلى الترسبات القاعية. تلعب عملية الامتزاز هذه دوراً هاماً في حركة المواد العضوية، وإزالة نسبية لتأثيرها الملوث. بالإضافة لذلك، ومقارنةً بالمواد العضوية الموجودة بالمياه النقية، قد تعاني المواد العضوية الممتزة من عمليات تحطم وتفكك حيوي بنسب متفاوتة وبطرق مختلفة. حيث يساعد وجودها بشكل ممتز مع المعلقات المائية على سرعة تحطمها، لأن هذه المعلقات غالباً ما تحوي زمر أوكسيدية أو هيدروكسيلية ماصة للضوء والتي تلعب دوراً محفزاً في التفاعل، بالإضافة إلى إمكانية امتزاز بعض البكتيريا المحطمة. تساهم عمليات التحطم بتنوع المركبات العضوية الموجودة في الأوساط المائية وفي الترسبات القاعية ووجود نتائج تحطم وسطية ونهائية.

أهم المركبات الرابطة للمواد العضوية في الترسبات القاعية، هي الدبال والغضار أو معقدات الدبال والغضار معاً، حيث تلعب هذه المواد دور مبادل شاردي موجب. أهم مركبات الغضار، $Al_2(OH)_4\ Si_2O_5$، $Fe_2\ (OH)_2\ Si_4\ O_{10}$، $Al_2\ (OH)_2\ Si_4\ O_{10}$،

$KAl_2(OH)_2(AlSi_3)O_{10}$. باعتبار أن الترسبات القاعية مركبات ضعيفة التبادل الشاردي السالب، فإن ارتباط المواد العضوية المتشردة سلبياً يكون ضعيفاً نسبياً ووجودها يكون بشكل حر ومتجول في الأوساط المائية، ومعرضة للتفكك الحيوي. أما امتزاز المواد العضوية غير المشحونة، مثل المواد البترولية، فلا يمكن تفسيره وفق قوى فاندرفالس Van der Waals للتجاذب الساكن أو روابط هيدروجينية أو تشكيل معقدات.

يرتبط انحلال المركبات العضوية في الماء بشكل عام عكسياً مع درجة امتزازها على الأجسام الصلبة. فالمركبات قليلة الانحلال بالماء، يمكن أن تمتز بشكل قوي على السطوح المحبة للدهون (الليبوفيلية) Lipophilic، مثل معقدات الدبال. أما المركبات ذات ضغط البخار المرتفع، يمكن أن تتطاير، حيث تلعب العمليات الضوئية دوراً كبيراً بتحطيمها.

تحدث بعض عمليات الارتباط باتجاه واحد، أي من الصعب إعادة تفككها وإزالتها، حيث تحفز عملية الارتباط بعض الانزيمات الموجودة في المركبات المائية، والتي تساهم ببعض الأحيان بتحفيز عمليات بلمرة المركبات العطرية. من المركبات التي تم دراستها ومتابعتها بشكل جيد في الأوساط البيئية، هي مبيد الأعشاب Herbicide، ومنها (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)، حيث تم دراسة امتزازه وارتباطه مع الحلقات العطرية على سطح مركبات الدبال:

(95-4)

من الملاحظ أن عمليات امتزاز وارتباط بعض المركبات العضوية في الأوساط المائية، تعد من العمليات الهامة للإزالة النسبية لبعض المواد السامة.

الفصل الخامس
تلوث الماء
Water Pollution

5-1- مقدمة

من البديهي أن تكون الغاية التي سوف يستخدم فيها الماء هي التي تحدد إذا كان الماء المتوفر صالحاً للاستخدام أم لا. فمثلاً نجد أن الماء الصالح للري الزراعي وفق مقاييس محددة لايصلح للشرب وهذا الماء بدروه لايصلح للاستخدام في الصناعات الدوائية وهكذا. إذن لا يمكن أن نطلق الحكم المسبق عن صلاحية أو عدم صلاحية الماء، إلا بعد مطابقة مواصفات الماء الفيزيائية والكيميائية والحيوية لشروط استخدامه في المجال المحدد.

ومن حيث المبدأ تُلقى مسؤولية تلوث المياه بشكل أساسي على عاتق النشاط الإنساني الحياتي والزراعي والصناعي. ولتحديد المفهوم الأولي لتلوث الماء يمكننا أن نتبنى التعريف التالي الذي أشارت إليه الأمم المتحدة، والمتعلق بتلوث مياه البحار والذي يمكن أن ينطبق تماماً على المياه الحلوة غير المالحة أو العذبة، وبذلك نستطيع أن نعرف التلوث المائي كما يلي:

هو إدخال الإنسان إلى مياه البحار أو المياه الحلوة بشكل مباشر أو غير مباشر. مواد أو طاقة تؤدي إلى تأثيرات مخربة.

نستبعد من التعريف السابق، الظواهر الطبيعية التي يمكن أن تظهر كمغيرات للوسط المائي، كما في حال فيضان نهر، فإن هذا النهر يصطحب معه كميات كبيرة من الطمي، وعندما يصب في البحيرات أو البحار تظهر تغيرات غير طبيعية في اللون، فمثل هذه الظاهرة لا تدخل ضمن نطاق التلوث، وعلى العكس من ذلك يكون تغير مظهر المياه بسبب رمي مفاجئ لمواد معدنية أو عضوية يعتبر نشاط إنساني ملوث كما في حالة بناء السدود أو تحويل مجاري الأنهار. الذي يؤدي إلى تغيير في

سرعة جريانها وبالتالي ركود المياه وزيادة نسبة المواد العضوية التي تؤثر في ظاهرة التغذية، والتي تؤثر بدورها في نوعية المياه من الناحية الحيوية.

من الضروري معرفة كيمياء المواد الملوثة، لدراسة الطرائق الناجعة اللازمة لإزالتها، بالإضافة إلى معرفة مصادر التلوث لتجنبها والإقلال منها.

يمكن تقسيم ملوثات المياه إلى عدة أصناف، موضحة في الجدول (5-1) الذي يبين تلخيصاً لهذه الملوثات، مع العلم أنه يدرس وينشر يومياً العديد من هذه الملوثات في الصحف والمجلات العلمية. ويصعب الإحاطة بكافة المعلومات المتعلقة بهذا الموضوع ضمن فصل منهجي واحد.

الجدول 5-1 أصناف ملوثات المياه وتأثيراتها المحتملة

الصنف الملوث	التأثير
آثار العناصر	الصحة العامة – الأحياء المائية
معادن ثقيلة	الصحة العامة – الأحياء المائية
مركبات عضوية معدنية	انتقال العناصر المعدنية
الإشعاع النووي	السمية (التعديل في بنية النوة والمورثات)
ملوثات لا عضوية	السمية – الأحياء المائي
الأسبستوس	مشاكل تنفسية ، سرطان الرئة
المغذيات الأشنية	الإثراء الغذائي
الحموضة – القلوية – الملوحة الزائدة	التصحر ونوعية الماء
آثار الملوثات العضوية	السمية
مبيدات حشرية	السمية – الأحياء المائية – الحياة البرية
ثنائي فينيل متعدد الكلور	تأثيرات حيوية
مخلفات البترول	الحياة البرية – المظاهر البيئية
مخلفات الصرف الصحي	نوعية الماء – مستوى الأوكسجين
المتطلب الحيوي للأوكسجين BOD	نوعية الماء – مستوى الأوكسجين
العوامل الممرضة	الصحة العامة
المنظفات	الإثراء الغذائي و الحياة البرية
المواد الكيميائية المسرطنة	الأمراض السرطانية
الثفالة	نوعية الماء، الأحياء المائية، الحياة البرية
الطعم و الرائحة واللون	نوعية الماء المظاهر البيئية

2-5- دراسة التلوث بآثار العناصر

يشير مصطلح آثار العناصر trace elements إلى وجود مواد ذات تراكيز زهيدة جداً من مرتبة جزء من المليون أو أقل في نظام بيئي معين.

يلخص الجدول **(2-5)** أكثر المواد أهمية بين آثار العناصر الموجودة في المياه الطبيعية .

الجدول (2-5) أهم العناصر الكيميائية الملوثة للماء		
العنصر	**المصدر**	**التأثير**
الزرنيخAs	منتجات المناجم الثانوية – المخلفات الكيميائية	سام محتمل أن يكون مسرطناً
البيريليوم Be	الفحوم الحجرية – المخلفات الصناعية	سام
البور B	الفحوم الحجرية – المنظفات – الفضلات	سام
الكروم Cr	تلبيس المعادن – دباغة الجلود	Cr^{3+} أساسي للعضوية Cr^{6+} سام
النحاس Cu	تلبيس المعادن – المناجم – المخلفات الصناعية	أساسي كأثر معدني ، سام بالتراكيز العالية للنبات والأشنيات
الفلور F^-	مصادر جيولوجية طبيعية الفضلات – المضاف للمياه	واقٍ لنخر الأسنان بتركيز 1 mg/l سام بالتراكيز المرتفعة
اليود I^-	المخلفات الصناعية – مياه البحار – المياه الملحية	واقٍ لتضخم الغدة الدرقية.
الحديد Fe	المخلفات الصناعية – التآكل الكيميائي– مياه المناجم الحامضية – الفعل البكتيري	مغذٍ أساسي – ضار بالتراكيز العالية
الرصاص Pb	المخلفات الصناعية – المناجم – الوقود	سام جداً – مؤذ للحياة البرية
المنغنيز Mn	المخلفات الصناعية – الفعل البكتيري – مياه المناجم الحامضية	سام للنباتات – ضار بالتراكيز العالية
الزئبق Hg	المخلفات الصناعية – المناجم – الفحوم الحجرية	سام – ينتقل بشكل مركبات ميتيل الزئبق عبر البكتيريا اللاهوائية
موليبيدينيوم Mo	المخلفات الصناعية – مصادر طبيعية	أساسي للنبات – سام للحيوان
السيلينيوم Se	مصادر طبيعية – الفحوم الحجرية	أساسي بالتراكيز المنخفضة – سام بالتراكيز العالية
الزنك Zn	المخلفات الصناعية – تلبيس المعادن – التمديدات الصحية	أساسي للعضوية – سام للنبات عند مستويات مرتفعة

نتبين من الجدول السابق أن بعض هذه العناصر يكون مفيداً في تغذية الحيوانات والنباتات، ويكون بعضها الآخر ضرورياً بالتراكيز المنخفضة وساماً بالتراكيز العالية، بينما يكون قسم آخر ساماً وغير مرغوب بوجوده.

3-5- المعادن الثقيلة Heavy metals

من المعلوم أن المعادن الثقيلة وبعض المعادن الانتقالية تكون شرهة للكبريت، فتشكل روابط كيميائية مع الزمر الكبريتية الموجودة في الأنزيمات، مما يسبب اضطراباً في الوظائف الأنزيمية، بالإضافة إلى إمكانية تشكيل روابط مع الزمر الحامضية COO^- – ، والأمينية NH_2 –، الموجودة في البروتينات.

ترتبط شوارد Cd، Cu، Pb، Hg مع زمر الكبريتات الموجودة في الأغشية الخلوية، مما يعيق عملية التبادل الشاردي عبر هذه الأغشية. كما تذيب شوارد بعض المعادن الثقيلة مركبات الفوسفات الحيوية أو تحفز تحطمها، ولذلك تعد المعادن الثقيلة من أكثر الملوثات الكيميائية خطورة، حيث أنها تستقلب وتتراكم في العضوية ضمن أجسام الأحياء المائية.

بيئياً، تتشابه الخواص الكيميائية للكادميوم مع مثيلاتها لعنصر الزنك، وينتج تأثيره عن استبداله لشوارد الكالسيوم مما يسبب هشاشية العظام إضافة لمضاعفات أخرى.

بينما يؤدي التسمم بالرصاص إلى اضطرابات وظيفية في الكلية والجهاز التناسلي والكبد والدماغ ومراكز الأعصاب، وتأتي خطورته الأساسية في اصطناع الهيموغلبين، وكذلك استقلاب الحديد ومدة حياة الكريات الحمراء، فيؤدي بالتالي إلى فقر الدم واضطرابات كثيرة قد تكون مميتة.

تحتوي المياه الطبيعية عادة على أقل من 50 µg/l من الرصاص، أما الحد الأقصى المسموح به من قبل منظمة الصحة العالمية فهو 100 µg/l.

أما فيما يتعلق بالزئبق نجد أن أوسع مركباته أنتشاراً والتي يمكن أن تصل إلى الماء فهي ميتيل كلوريد الزئبق وكربونات الزئبق والتي تعتبر من أكثر المركبات

المقاومة للتحطم الحيوي. وتأتي خطورة الزئبق بأنه يؤدي إلى حدوث تشوهات جنينية حيث أنه يخترق الحواجز المشيمية، كما يؤثر في الأنقسام الخلوي.

الحد الأعلى المسموح به من قبل منظمة الصحة العالمية من الزئبق في مياه الشرب 1 µg/l.

4-5- أشباه المعادن Metalloids

يعتبر الزرنيخ من أهم الملوثات بين أشباه المعادن. حيث يؤدي دخول 100 mg منه إلى الجسم إلى التسمم الحاد، بينما يؤدي التعرض للزرنيخ بكميات قليلة ولمدة طويلة إلى التسمم المزمن حيث يتراكم في الشعر والأظافر عند الإنسان، ويعتقد أن له تأثيرات مسرطنة. كما يطرح احتراق الوقود خاصة الفحوم الحجرية، كميات كبيرة من الزرنيخ في البيئة، تأخذ طريقها إلى المياه الطبيعية. يوجد في مخلفات المناجم كما يوجد في الطبيعة مع مصادر الفوسفات اللاعضوية. يستخدم بشكل واسع في الزراعة كمبيد للقوارض، والفطور والحشرات. ومن أهم المبيدات الزرنيخية: زرنيخات الرصاص $Pb_3(AsO_4)_2$، زرنيخات الصوديوم Na_3AsO_4، وأخضر باريس $Cu_3(AsO_3)_2$.

وقد حددت منظمة الصحة العالمية الحد الأقصى المسموح به من الزرنيخ في مياه الشرب المقدار 50 µg/l.

5-5- المركبات العضوية المعدنية

توجد المركبات العضوية المعدنية وفق نموذجين أساسيين:

الأول: هو معقدات عضوية معدنية يتبع تشكلها شروط الوسط من pH وتركيز شوارد الهيدروجين H^+ لتشكل مركبات مخلبية عكوسية، كما تبين المعادلة التالية:

$$ML + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2L$$

الثاني: هو مركبات عضوية معدنية تحتوي روابط معدنية مع ذرات الكربون بشكل غير عكوس، لا تتأثر بشروط الوسط أي لا تتفكك عند درجات pH منخفضة،

غالباً ما تكون الشاردة المعدنية والجزيئة العضوية بشكل غير مستقر، إلا في حال تشكيل مركبات عضوية معدنية.

يمكن تصنيف المركبات العضوية المعدنية بغرض دراسة سميتها كما يلي:

١. مركبات عضوية معدنية تحتوي زمر الكيلية كالايتيل في مركب رباعي ايتيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$.

٢. مركبات عضوية معدنية تحتوي زمر كربونيل أي كربون أحادي الأكسجين مرتبط مع المعدن: $C{=}O{:}$، وهي مركبات طيارة وسامة.

٣. مركبات عضوية معدنية تحتوي زمرها العضوية على الرابطة المأنحة للإلكترونات كالايتيلين والبنزن.

يحتوي عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية رابطة واحدة على الأقل بين المعدن وذرة الكربون بالإضافة إلى وجود روابط أخرى بين المعدن ومعدن آخر أو ذرات أخرى غير الكربون مثل مركب أحادي ميثيل كلوريد الزئبق CH_3HgCl ومركب فينيل ثنائي كلورو الزرنيخ $C_6H_5 - AsCl_2$.

بالإضافة إلى وجود بعض المركبات العضوية المعدنية التي لا يتم فيها الارتباط كما في مركب ايزوبروميل التيتانات $Ti(\text{-}OC_3H_7)_4$.

يملك القصدير من بين كافة المعادن أكبر عدد من المركبات العضوية المعدنية التي تنتج تجارياً ، وتتجاوز كميتها 40000 طن سنوياً مما يزيد احتمال وجود نفايات هذه المركبات الصناعية في المياه، إضافة إلى المركبات التي يمكن أن تنتج بيولوجياً في الأوساط المائية، ومن مركبات القصدير العضوية ثنائي ميتيل ثنائي كلوريد القصدير، رباعي بوتيلين القصدير.

تستخدم مركبات القصدير العضوية في عدة مجالات كمطهرات ومثبتات للدهان وبعض المواد البلاستيكية .P.V.C وكمضادات للفطور والقمل والحشرات مثل مركب Tri butyl Tin chloride (TBT) الذي يستخدم كمادة حافظة لأخشاب السفن لمنع الأحياء البحرية من التعرض لها، بالإضافة إلى استخدامه في حفظ الأخشاب والورق

والجلود، وبما أن هذه المركبات تستعمل بتماس مع الأوساط المائية، فإنها تعتبر من ضمن أكثر ملوثات المياه أهمية.

6-5- الجزيئات اللاعضوية

لقد درست بعض الملوثات اللاعضوية في الفقرات السابقة. وستدرس لاحقاً الملوثات اللاعضوية المسؤولة عن الحموضة، القلوية، والملوحة في المياه. وستذكر في هذا الفصل بعض الملوثات اللاعضوية غير المصنفة كالسيانيد CN^- و الأمونيا NH_4^+ وكبريتيد الهيدروجين H_2S و شوارد النتريت NO_2^- والكبريتيت SO_3^{2-}.

- **السيانيد CN^-**

يعتبر السيانيد مادة سامة قاتلة يوجد في المياه بشكل حمض السيانيد HCN وهو حمض ضعيف ($Ka = 6 \times 10^{-10}$). أما شاردة السيانيد فهي شديدة الشراهة تجاه الشوارد المعدنية فتشكل معها مواداً أقل سمية وخطورة مثلاً تشكل مع الحديد الثنائي مركب $Fe(CN)_6^{4-}$. يعتبر غاز HCN شديد السمية. يستعمل السيانيد في الصناعة لتنظيف السطوح المعدنية وفي أحواض تلبيس المعادن. كما ينتج عن احتراق الفحوم الحجرية، ويستخدم في استخلاص بعض المعادن كالذهب، وقد لوحظ ضعف الحياة المائية نتيجة تسمم الأحياء المائية في الأوساط التي ترمى فيها نفايات السيانيد.

- **الأمونيا NH_4^+**

وهي مادة شديدة السمية للأحياء المائية وتعتبر الأمونيا الناتج الأول من تحطم النفايات العضوية النتروجينية، وقد حددت منظمة الصحة العالمية الحد الأعلى المسموح به من شوارد الأمونيوم في ماء الشرب 0.5 mg/l.

- **كبريتيد الهيدروجين H_2S**

يعتبر كبريتيد الهيدروجين من نواتج التحطم اللاهوائي للمركبات العضوية الحاوية على الكبريت والكبريتات بفعل المتعضيات الدقيقة. يوجد هذا الغاز في نفايات المصانع الكيميائية كمصانع الورق، وصباغة الأقمشة والدباغة. يسلك كبريتيد الهيدروجين في الماء سلوك الحمض الضعيف ($PKa_1 = 6.99$، $PKa_2=12.92$).

- النتريت NO_2^-

تضاف أملاح النتريت في بعض الصناعات كمثبط للتآكل أو كمادة حافظة، يعتبر ثباتها ضعيفاً، الحد المسموح به في مياه الشرب أقل من 0.1 mg/l.

- الكبريتيت SO_3^{2-}

توجد شوارد الكبريتيت في نفايات بعض الصناعات ، فمثلاً يضاف كبريتيت الصوديوم بشكل عام إلى مراجل المياه الساخنة للتخلص من الأكسجين المتشكل:

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-}$$

باعتبار أن ثابت تفكك حمض الكبريتي H_2SO_3 الأول $Ka_1 = 1.76$ والثاني $Ka_2 = 7.20$ فإن شوارد الكبريتيت توجد في المياه الطبيعية إما بشكل HSO_3^- أو بشكل SO_3^{2-} حسب pH الوسط.

كما يمكن استبدال كبريتيت الصوديوم بمركب الهيدرازين N_2H_4 للتخلص من الأكسجين المنحل في الماء

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + N_2(g)$$

الحد الأعلى المسموح به لوجود شوارد الكبريتيت في المياه الصالحة للشرب 250mg/l .

7-5-المغذيات والإثراء Nutrients and Eutrophication

يقصد بالإثراء الغذائي وجود العناصر المغذية بتركيز معين في مياه البحيرات أو خزانات المياه، يكفي لنمو الأشنيات لينتج عنه تردي حالة هذه الكتلة المائية.

حيث تُستهلك المغذيات من قبل البكتريا أو الأشنيات أو الحيوانات المائية الأخرى. وتتجمع الكتل الحيوية الميتة أسفل البحيرات، وتتكاثر لتبدأ من جديد دورة المغذيات مثل ثاني أكسيد الكربون CO_2 والفوسفور P والآزوت N_2 والبوتاسيوم K، أما إذا لم تكن البحيرة عميقة، فيلاحظ نمو جذور النباتات ليتشكل المستنقع.

يمكن أن يسرع النشاط الإنساني، عمليات الإثراء الغذائي. أن المغذيات المحددة للإثراء الغذائي تدعى بالمغذيات المخصبة Fertilizer وهي الآزوت والفوسفور والبوتاسيوم، وهي متوفرة بشكل كبير في نفايات الصرف الصحي ومياه الحقول

الزراعية المسمدة، والنفايات الصناعية، ويمكن أن تأتي بعض هذه العناصر من مصادر طبيعية. ويعتبر الفوسفور هو المسؤول الأساسي عن عملية الإثراء الغذائي في معظم الحالات، تأتي أكبر كمية من الفوسفور في النفايات المنزلية من مساحيق الغسيل، لذلك ركزت أكثر دراسات الإثراء الغذائي على الحد من استعمال الفوسفات في تركيب المنظفات الصناعية، ومن ثم معالجة هذه الفوسفات عند وصولها إلى محطات معالجة ماء الصرف الصحي، وبالتالي الحيلولة دون وصولها إلى الجسم المائي.

بينما يكون عنصرا الآزوت والكربون هما المسؤولان الأساسيان عن عملية الإثراء الغذائي في مياه البحار.

وبذلك نستنتج أن عملية الإثراء الغذائي، تؤدي إلى نمو النباتات الضارة بالجسم المائي كالأشنيات، وتعتبر عملية إزالتها في أثناء معالجة المياه، من العمليات المكلفة. كما وجد أن المغذيات المسببة لظاهرة الإثراء الغذائي، هي عبارة عن منابع طاقة، ويجب استغلالها في مجال البناء الحيوي، عوضاً عن تهديد بنية الجسم المائي.

5-8-الحموضة والقلوية والملوحة Acidity, Alkalinity, Salinity

تتأثر الكتل الحيوية المائية بتغيرات الـــ pH الشديدة، نتيجة لتغير الضغط الحلولي في خلاياها، ولا تستطيع العيش في وسط مختلف الملوحة عما هي معتادة عليه، فلا تستطيع أسماك البحار أن تعيش في المياه العذبة، كما أن أسماك المياه العذبة لا تعيش في البحار. وهناك مجال معين من قيمة pH الوسط تستطيع المتعضيات أن تعيش فيه.

يؤدي تلوث منابع المياه أحياناً إلى إنخفاض قيم الـــ pH إلى أقل من 3، وتنتج الحموضة لهذه المياه عن النفايات الصناعية كتلبيس المعادن والأمطار الحامضية. وهي تشكل ظروفاً مميتة لمعظم الأحياء المائية، عدا بعض أنواع البكتريا.

بينما لا تنتج فرط القلوية المترافقة مع ارتفاع قيم pH الوسط المائي من فعاليات النشاط البشري بشكل مباشر، وإنما تنشأ بشكل أساسي من عناصر التربة، ويمكن للإنسان أن يساهم في تفاقم هذه المشكلة، بنقل هذه العناصر الطبيعية إلى المياه السطحية أو الجوفية كما في حفر الآبار، أو تغيير مجاري الأنهار.

تتزايد ملوحة المياه الطبيعية السطحية والجوفية خاصة أملاح الصوديوم والمغنيزيوم والكالسيوم. حيث تظهر مشكلة الملوحة في فصل الصيف، وذلك عندما تتبخر كميات كبيرة من المياه تاركة وراءها أراض مرتفعة الملوحة غير صالحة لنمو النباتات، الأمر الذي يزيد من احتمال التصحر.

5-9- التلوث البيئي الناتج عن المنظفات وأنواعها

لم تبرز مشكلة المنظفات إلا بعد استخدام المنظفات الصناعيّة بشكل واسع، والتراجع في استخدام الصابون التقليدي العادي بسبب العامل الاقتصادي، والقدرة التنظيفيّة، وكذلك بسبب احتواء هذه المنظفات على المواد المضافة بنسب عالية، وبنوعيات متعددة، الأمر الذي أدى إلى زيادة في عدد الملوثات ضمن ماء الصرف الصحي، إضافة إلى ما تعانيه من تلوث سابق أصلاً. ومع أن المنظفات تقوم بدور حضاري متميز، فإن التلوث الناجم عنها يتزايد بشكل مستمر مع ارتفاع مستوى المعيشة، وزيادة المتطلبات الأفراد، وزيادة الاستهلاك بصفة عامة، وكذلك مع ارتفاع الوعي الصحي عند الناس، الذي يرتبط بزيادة استهلاك المنظفات بغية الحفاظ على الصحة وتجنب الأمراض. ويعطي ذلك أهميّة كبيرة للمنظفات التي انعكست سلباً على البيئة في بعض جوانبها. ويمكن تحديد آثار التلوث البيئي الذي يرجع سببه إلى المنظفات كما يلي:

a- الصعوبات الناشئة عن احتواء ماء الصرف الصحي على كميات متزايدة وكبيرة من المركبات غير العضويّة، وخاصة عند معالجة هذا الماء الآسن للحصول على ماء صالح للاستعمال من جديد (كماء شرب أو ماء ري أو غيره).

b- التلوث الذي تحدثه هذه المركبات في الماء الجوفي وماء الأنهار والبحيرات وغيرها من الأوساط البيئيّة.

5-9-1- أنواع المواد الفعالة سطحياً

يتم حالياً تصنيف المواد الفعالة سطحياً الشائعة الاستعمال تبعاً لمعطيات ومعايير المنظمة الدوليّة للمقاييس على النحو التالي الجدول (5-3) :

آ ـ **المواد الفعالة سطحياً الشرسبيّة:** وفيها يحتوي المركب الفعال سطحياً على زمـــرة وظيفيّة أو أكثر تتشرد في المحاليل المائيّة، لتعطي شرسبة عضويّة سالبة الـــشحنة هي المسؤولة عن الفعاليّة السطحيّة للمادة المنظفة.

ب ـ **المواد الفعالة سطحياً الشرجبيّة** : ويحتوي المركب الفعال سطحياً في هذا النوع، على زمرة وظيفيّة أو أكثر تعطي عند تشردها في الماء، شرجبة عضويّة موجبـــة الشحنة فعالة سطحياً.

ج ـ **المواد الفعالة سطحياً غير الشاردية:** وهي مركبات غير قابلة للتشرد في المحلول.

د ـ **المواد الفعالة سطحياً المذبذبة:** وهي مواد تسلك ســـلوك الحمـــض فـــي الوســـط القلوي، وسلوك القلوي في الوسط الحمضي. أي أنها مواد تعطـــي زمـــراً وظيفيّـــة مختلفة إلى الوسط الذي توجد فيه تبعاً لطبيعته، فهي تعطي شرجبات أو شرســـبات في المحلول المائي.

يبين الجدول (12-1) نماذج من هذه الأنواع الأربعة للمنظفات الشائعة الاستخدام.

النموذج	الاسم	الصيغة
شرسبي	دوديسيل سلفونات الصوديوم	$C_{12}H_{25}C_6H_4—SO_3^- Na^+$
شرجبي	كلوريد دوديسيل ثلاثي ميتيل الأمونيوم	$(C_{12}H_{25}\overset{+}{N}CH_3)Cl^-$
غير شاردي	إتيرات بولي ايتوكسي لألكيل فينولات	$C_6H_{19}-C_6H_4-(CH_2CH_2O)CH_2CH_2OH$
مذبذب	دوديسيل -β- ألانين دوديسيل أمينو حمض البروبيونيك	$C_{12}H_{25}NH(CH_2)_3COOH$

5-9-2- تأثير المنظفات على الإثراء الغذائي للماء

تحتوي التجمعات المائيّة وخاصة السطحيّة المتحركة والراكدة، على دورة حيويّة وسلسلة غذائيّة معقدة، (إنتاج الغذاء من قبل الأحياء المنتجـــة، واســـتهلاكه مـــن قبـــل المستهلكين الأعضاء في هذه الأوساط المائيّة)، وبشكل منظم ومتوازن بيئياً. ويتأثر هذا

التوازن بشدة نتيجة النشاط البشري المتنوع، وكذلك يكون الماء القـادم مـن منـاطق النشاط البشري غني بالمواد العضويّة، وهو ما يعتبر جانبـاً إيجابيـاً، حيـث تتـزود الكائنات الحيّة بالطاقة اللازمة لنشاطها الحيوي من هذه المواد العضويّة، على شرط أن تكون بكميات معقولة.

ولكن في البحيرات الملوثة بالفضلات المنزليّة والمنظفـات الغنيّـة بالفوسـفات بأنواعها، يحدث نمو شديد لعديد من النباتات، يترافق بنقص في الأكسجين المنحل فـي الماء، الأمر الذي تعاني منه المكونات الحيويّة الحيوانيّة فـي هـذه الأوسـاط البيئيّـة المائيّة. ويتبدى ذلك بموت آلاف الأسماك، وتزايد العمليات اللاهوائيّة في هـذا المـاء، فتنتشر الروائح الكريهة منها ومن الخزانات التي تعبأ منها، وكذلك يـؤدي ذلـك إلـى إنسدادات خطرة في المصافي، وعدم صلاحيّة ماء الشرب الناتج لاحقاً.

الفصل السادس

مراقبة جودة الماء

Measurement of Water Quality

6-1- مقدمة

من المؤكد أن القياسات الكمية للملوثات الموجود في المياه عملية ضرورية قبل أن تتم عملية التحكم بالتلوث. ومع ذلك فإن هذه القياسات عملية غير سهلة وتتعرض للعديد من الصعوبات. حيث أنه في بعض الأحيان تكون أحد المواد المسؤولة عن التلوث مادة غير معروفة. بالإضافة إلى ذلك فإن هذه الملوثات توجد بتراكيز منخفضة جداً وبالتالي لا بد من استخدام طرائق دقيقة للغاية من أجل تحديدها.

يتم عادة قياس تراكيز الملوثات باستخدام عدد ميليغرامات المادة الموجودة في ليتر من الماء (ملغ/ل). في حين أنه كان يستخدم تعبير جزء في المليون (ppm)، تركيز وزن/وزن، وفي حال كان السائل هو الماء فإن واحدتي ملغ/ل و ppm تكونان متطابقتين حيث أنه وزن 1 ليتر من الماء يعادل 1000 غرام. في حال التراكيز المنخفضة جدا للملوثات (<10ملغ/ل) فإن 1ppm يعادل تقريباً 1ملغ. ومع ذلك بما أن بعض الملوثات قد تملك كثافة نوعية مختلفة عن الماء ، لذلك فإن بعض المراجع تفضل استخدام واحدة ملغ/ل (mg/l) أكثر من واحدة الـــ ppm.

6-2- الإعتيان Sampling

تتطلب بعض الاختبارات أن تتم عملية القياس ضمن المجرى حيث أن عملية الحصول على العينة قد تؤدي إلى تغير في نتائج القياسات. فعلى سبيل المثال فإن كمية الأكسجين المنحل Dissolved Oxygen (DO) يجب أن تتم في المجرى المائي، أي أن العينة يجب الحصول عليها بعناية فائقة من أجل التأكد من أنه لم تتم عملية انتقال للأكسجين من الهواء إلى الماء أو بالعكس.

يمكن إجراء معظم الاختبارات على عينة ماء تم الحصول عليها من المجرى. قد يكون للعملية التي يتم بواسطتها الحصول على العينة تأثير كبير على النتائج. أن الطرائق الثلاث الرئيسية لجمع عينات الماء هي الاغتراف، جمع العينات، جمع العينات الموزون عبر الجريان (Flow weighted composite).

إن طريقة الاغتراف تقيس جودة الماء في عينة واحدة. تعطي قيمة هذا القياس بصورة دقيقة نوعية الماء في لحظة أخذ العينة، ولكنها لا تعطي أية معلومات حول النوعية قبل وبعد أخذ العينة. يتم الحصول على عينة جمع العينات من خلال الحصول على سلسلة من العينات ثم مزجها مع بعضها. إن طريقة جمع العينات الموزونة عبرالجريان تتم من خلال أخذ وزن كل عينة ، وكل عينة هي عبارة عن جزء من الجريان في ذلك الوقت. تعتبر الطريقة الأخيرة مهمة بشكل خاص عندما يتم حساب الكمية التي تطرحها المعامل من المياه الملوثة التي تمت معالجتها. بغض النظر عن تقنية أو طريقة التحليل المستخدمة فإن نتيجة التحليل لا يمكن أن تكون دقيقة وصحيحة مالم يكن أخذ العينات بشكل دقيق وصحيح، وكثيراً ما تكون عمليات الحصول على العينة أصعب من عملية التحليل بحد ذاتها.

3-6- الأكسجين المنحل Dissolved Oxygen (DO)

إن أهم مقياس لتحديد نوعية المياه هو قياس كمية الأكسجين المنحل. فعلى الرغم من ضعف قابلية الأكسجين للإنحلال في الماء، فإن وجوده يعتبر أمراً أساسياً في الحياة المائية. فبدون الأكسجين المنحل الحر، سنجد بأن الجداول والبحيرات ستصبح غير صالحة لحياة الكائنات المائية ذات التنفس الخيشومي. تتناسب كمية الأكسجين المنحل عكساً مع درجة الحرارة، ويمكن أن يصل الحد الأعلى لكمية الأكسجين التي يمكن حلها في الماء عند درجات حرارة الأكثر ملائمة حوالي 10 ملغ/ل. تتناقص قيمة الإشباع بسرعة مع زيادة درجة حرارة المياه، كما هو مبين في الجدول (6–1). لذلك فإن التوازن بين الإشباع وعدم الإشباع حساس جداً.

الجدول 6-1 قيم إنحلالية الأكسجين في الماء عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة C^0	0	2	4	6	8	10	12
انحلالية الأكسجين في الماء mg/l	14.6	13.8	13.1	12.5	11.9	11.3	10.8

14	16	18	20	22	24	26	28	30
10.4	10.0	9.5	8.8	8.6	8.5	8.2	8.0	7.6

يتم قياس كمية الأكسجين المنحل عادة إما بقياس كمية الأكسجين بطريقة كهركيميائية أو بالمعايرة اليودومترية. تدعى الطريقة الثانية بطريقة وينكلر وتستخدم كمعيار لمقارنة جميع طرائق القياس الأخرى.

يعتمد مبدأ عملية القياس الكهركيميائي على استخدام خلية غلفانية. فإذا وضع مسريين من الفضة والرصاص في محلول ناقل للتيار الكهربائي مع مقياس أمبيرومتري بينهما، فسوف يتم التفاعل التالي على مسرى الرصاص:

$$Pb + 2OH^- \rightarrow PbO + H_2O + 2e^-$$

حيث تنتقل الإلكترونات المتحررة على مسرى الرصاص (المهبط) عبر المقياس الأمبيرومتري إلى مسرى الفضة (المصعد) حيث يحدث التفاعل التالي:

$$2e + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2OH^-$$

إذن فالتفاعل الكلي سوف يكون وفق المعادلة التالية:

$$Pb + 1/2\ O_2 \rightarrow PbO$$

أما في حال عدم وجود أكسجين منحل حر فإن التفاعل السابق لن يتم ولن يسجل المقياس الأمبيرومتري مرور أي تيار كهربائي.

يتم تصميم المقياس ومعايرته بحيث أن كمية الكهرباء المسجلة تتناسب مع تركيز الأكسجين المنحل في المحلول. في النماذج التجارية، تعزل الأقطاب الكهربائية عن بعضها البعض بواسطة بوليمير غير منحل وتغطى بغشاء نصف نفوذ مع إضافة بضع قطرات من المحل الناقل بين الغشاء والأقطاب الكهربائية.

إذن يجب أن تتناسب كمية الأكسجين التي تنتقل عن طريق الغشاء نصف النفوذ مع تركيز الأكسجين المنحل.

فعند تراكيز عالية من الأكسجين المنحل في المحلول سيتشكل دفع قوي عبر الغشاء نصف النفوذ، في حين أنه عند التراكيز المنخفضة فإن كمية قليلة فقط من الأكسجين ستمر عبر الغشاء، وبالتالي فإن التيار الكهربائي المتولد ينتج عن كمية جزيئات الأكسجين المسببة لحدوث التفاعل. أي أن التيار المتولد سيتناسب مع تركيز الأكسجين في المحلول.

4-6- متطلب الأكسجين الكيميائي الحيوي(Biochemical Oxygen Demand(BOD

تعتبر نسبة الأكسجين المستهلك في العمليات الحيوية أكثر أهمية من تحديد الأكسجين المنحل. تشير القيم المنخفضة جداً من BOD إما إلى أن الماء نظيف، حيث أن البكتيريا الموجودة لا تقوم باستهلاك المركبات العضوية الموجودة، أو أن البكتيريا الموجودة ميتة أو أنها تموت. أن قيمة متطلب أو استهلاك الأكسجين في العمليات الحيوية التي تقوم بها الكائنات الحية الدقيقة في الماء، يشار إليه بتعبير الاستهلاك الحيوي أوالمتطلب الكيميائي الحيوي من الأكسجين(BOD).

لا يعتبر استهلاك الأكسجين الحيوي بحد ذاته عامل تلوث ولكنه مؤشر إلى كمية الأكسجين الذي تستهلكه الكائنات الدقيقة والبكتريا المشاركة في عملية التفكك العضوي. أن الاختبارات الأولى لتحديد استهلاك الأكسجين الحيوي تجرى لتحديد الأكسجين في مجرى مائي من خلال غمر زجاجتين، يتم تحديد كمية الأكسجين المنحل في الزجاجة الأولى في حين تبقى الزجاجة الأخرى في المجرى لعدة أيام، ومن ثم يتم تحديد كمية الأكسجين المنحل فيها (في الزجاجة الثانية). إن الفرق في مستوى الأكسجين المنحل يحدد استهلاك الأكسجين الحيوي، ويعبر عنه بواحدة تركيز ملغ من الأكسجين لكل ليتر من العينة mg/L. يمتلك هذا الاختبار ميزة هامة حيث أن الماء في الزجاجة يخضع لذات العوامل البيئية المؤثرة على الماء في المجرى، ولذلك يعتبر مقياس دقيق لكمية استخدام الأكسجين المنحل في المجرى. من المستحيل مقارنة نتائج

أكثر من مجرى بسبب وجود ثلاث متغيرات هامة غير ثابتة وهي درجة الحرارة والزمن والضوء.

إن لدرجة الحرارة تأثير واضح على امتصاص الأكسجين، وذلك بسبب زيادة نشاط التمثيل الغذائي بشكل ملحوظ عند درجات مرتفعة من الحرارة.

كما أن الزمن المخصص للاختبار مهم أيضاً، حيث أن كمية الأكسجين المستهلك تزيد بإزدياد الزمن.

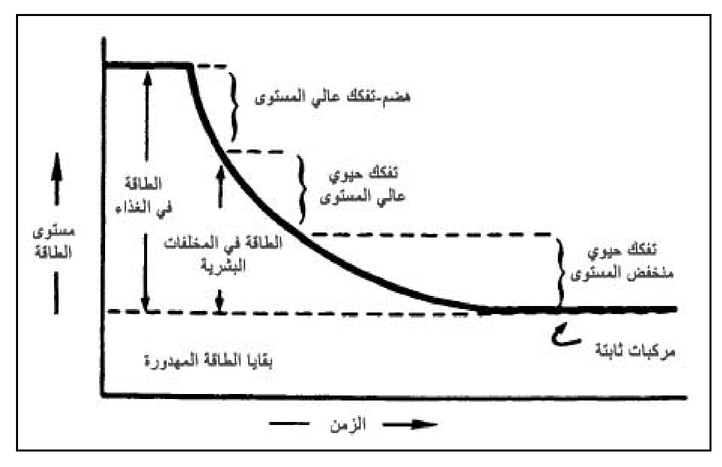
إضافة إلى أن الضوء عامل مهم أيضاً، حيث أن المياه الطبيعية تحتوي على طحالب وأكسجين يمكن أن تنمو ضمن الزجاجة في حال توافر الضوء. فاختلاف كمية الضوء سيؤثر على التركيز النهائي للأكسجين. إن اختبار استهلاك الأكسجين الحيوي المعياري يتطلب أن يتم القياس في الظلام عند الدرجة 20^o مئوية لمدة خمسة أيام. إن استهلاك الأكسجين الحيوي لمدة خمسة أيام، هو الأكسجين الذي تستخدمه الكائنات الحية الدقيقة في عينة من المياه خلال هذه الأيام الخمسة الأولى بعد أخذ العينات. إن اختيار خمسة أيام هو حل وسط بين عمل اختبار لمدة غير طويلة بما فيه الكفاية للحصول على نتائج، أو عمل الاختبار لمدة طويلة بحيث أن البكتيريا اللاهوائية والعفن في الزجاجات تؤثر على استهلاك الأكسجين الحيوي.

يتبع منحني أكسدة استهلاك الاكسجين الحيوي إلى إنخفاض أسي، كما هو مبين على سبيل المثال في الشكل (6-1)، ويكون عادة ثابت الإنخفاض في الأيام الخمسة الأولى في أغلب عمليات أكسدة الأكسجين الحيوي .يمكن تحديد مدة يومين أو عشرة أيام، أو أي مدة أخرى لتحديد استهلاك الأكسجين الحيوي , كما يستخدم في بعض الحالات مفهوم استهلاك الأكسجين الحيوي اللامتناهي أو استهلاك الأكسجين بعد فترة طويلة جداً.

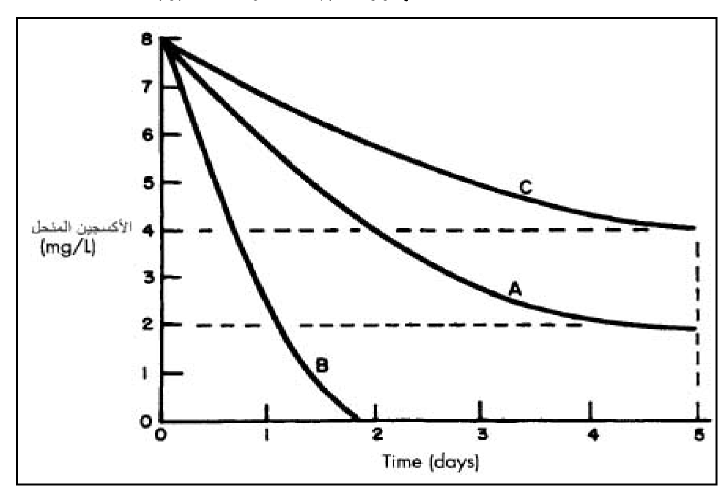
يتم عادة إجراء اختبار استهلاك الأكسجين الحيوي ضمن زجاجات قياسية خاصة.

يتم الفحص أولاً بقياس الأكسجين المنحل أو بإشباع العينة بالأكسجين المنحل عند نفس درجة الحرارة التي سيتم تخزينها عندها، يتم التخزين عادة عند الدرجة 20^o

مئوية. يقاس بعد ذلك الأكسجين المنحل في العينات كل يوم ولمدة خمسة أيام، وستكون المنحنيات الناتجة عن القياسات مماثلة لتلك المنحنيات المبينة في الشكل (6-2).



الشكل 6-1 الطاقة المهدورة نتيجة التحولات الحيوية.



الشكل 6-2 المنحنيات النموذجية لإختبارات BOD

في هذا المثال، تحتوي العينة الأولى A على تركيز أولي للأكسجين المنحل مقداره (8 ملغ /لتر)، ينخفض خلال خمسة أيام إلى 2 ملغ/لتر. وبالتالي فإن استهلاك الأكسجين الحيوي 8 − 2 = 6 ملغ / لتر. والعينة الثانية B تحتوي على الأكسجين المنحل بتركيز 8 ملغ / لتر أيضاً، ولكن تم استهلاك الأكسجين بسرعة بحيث إنخفضت إلى الصفر عند اليوم الثاني. وبما أنه لا توجد إمكانية لقياس الأكسجين المنحل بعد 5 أيام، وبالتالي فإن استهلاك الأكسجين في العينة الثانية يجب أن يكون أكثر من

8 – 0 = 8 ملغ/ لتر، ولكن لا يمكن تحديد الاستهلاك بدقة حيث أن الكائنات الحية في مثل هذه العينة من الممكن أن تحتاج لكميات من الأكسجين أكثر من الكمية المتوفرة. إذن في مثل هذه العينات لا بد من تكرار تجربة قياس استهلاك الأكسجين الحيوي خلال فترة خمسة أيام ولكن بعد تمديد العينة. في حال افتراض أن العينة الثالثة C في الشكل (6-2) هي العينة الثانية B ولكن بعد تمديدها بنسبة 10:1، وبالتالي فإن قيمة المتطلب الحيوي من الأكسجين في العينة الثانيةB سيكون وفقا لذلك :

(8−4)/0,1 = 40 ملغ/ليتر

من الممكن قياس متطلب الأكسجين الحيوي لأي مادة عضوية (السكر على سبيل المثال) وهذا يساعد في تقدير تأثيرها على مجرى الصرف الصحي، على الرغم من أن المادة في حالتها الأصلية قد لا تحتوي على الكائنات الحية الضرورية لتفكيكها وبالتالي فإن الزرع هو عملية إضافة الكائنات الحية التي تقوم بأكسدة الأكسجين الحيوي إلى زجاجات الاختبار. ويستخدم الزرع أيضاً من أجل قياس تراكيز منخفضة جداً لاستهلاك الأكسجين الحيوي.

إذا افترضنا أننا استخدمنا العينة الأولى في المنحني السابق كماء للزرع، حيث أنها بالتأكيد تحتوي على كائنات حية (استهلاك الأكسجين الحيوي خلال خمسة أيام 6 ملغ/ليتر)

نضيف 100 مل من محلول غير معروف إلى زجاجة ثم نضيف إليها 200 مل من ماء الزرع، وبالتالي الحجم الكلي 300 مل. على افتراض أن تركيز الاكسجين المنحل البدائي كان 8 ملغ/ليتر والنهائي كان 1ملغ/ليتر، وبالتالي فإن كمية الأكسجين الكلي المستهلك هو 7 ملغ/ليتر. بكل الأحوال يعود قسم من هذا الاستهلاك إلى ماء الزرع بما أنه لديه استهلاك للأكسجين الحيوي، ويعود قسم إلى المادة غير المعروفة. وبالتالي فإن كمية الاكسجين المستخدمة من ماء الزرع هي :

$$6 \times (2/3) = 4 \text{ mg/L}$$

حيث أن نسبة ماء الزرع تشكل ثلثي زجاجة الاختبار واستهلاك الاكسجين الحيوي 6 ملغ/ليتر. أما كمية الاكسجين الباقية 7−4 = 3 ملغ/ليتر فلا بد من أنه قد تم

استخدامها من المحلول المجهول. يمكن استخدام المعادلة التالية لحساب استهلاك الاكسجين الحيوي وهي تشمل عمليتي التمديد والزرع:

$$\text{BOD} \quad (\text{mg/L}) = \frac{(\text{I} - \text{F}) - (\text{I'-F'})(\text{X/Y})}{\text{D}}$$

حيث أن:

I: تركيز الأكسجين المنحل البدائي في العينة وماء الزرع

F: تركيز الأكسجين المنحل النهائي في العينة وماء الزرع

'I: تركيز الأكسجين المنحل البدائي في ماء الزرع

'F: تركيز الأكسجين المنحل النهائي في ماء الزرع

X: حجم ماء الزرع في حوجلة العينة (مل)

Y: الحجم الكلي للمحلول (مل)

D: نسبة تمديد العينة.

إن استهلاك الأكسجين الحيوي هو مقياس لمتطلب الأكسجين، أو إمكانية استهلاك الأكسجين. إن الاستهلاك المرتفع من الأكسجين الحيوي ضمن التدفق قد يكون له تأثير ضار على المجرى، وخاصة إذا كان الاستهلاك كبيراً بما فيه الكفاية لتحقيق الشروط اللاهوائية. من الواضح أن تدفق صغير ضمن مجرى كبير من النهر لن يكون له أي تأثير يذكر وذلك بغض النظر عن تركيز استهلاك الأكسجين الحيوي. وبشكل مشابه، فإن حدوث تدفق كبير لماء ملوث ضمن تيار مائي صغير من المحتمل أن يكون له تأثير خطير على المجرى، على الرغم من أن تركيز استهلاك الأكسجين الحيوي قد يكون منخفضاً .أن تركيز استهلاك الأكسجين الحيوي لمعظم مياه الصرف الصحي المنزلي حوالي 250 ملغ / لتر، والعديد من الصناعات تطرح نفايات بتراكيز مرتفعة لاستهلاك الاكسجين الحيوي تصل حتى 30,000 ملغ/ليتر .

إن تحديد الأثر المحتمل عن نفايات الألبان غير المعالجة والتي يبلغ استهلاك الأكسجين الحيوي فيها 20,000 ملغ/ليتر واضح تماماً.

يمكن التعبير عن منحنى استهلاك الأكسجين الحيوي بالمعادلة التالية:

$$y = L_0(1-e^{kit})$$

حيث:

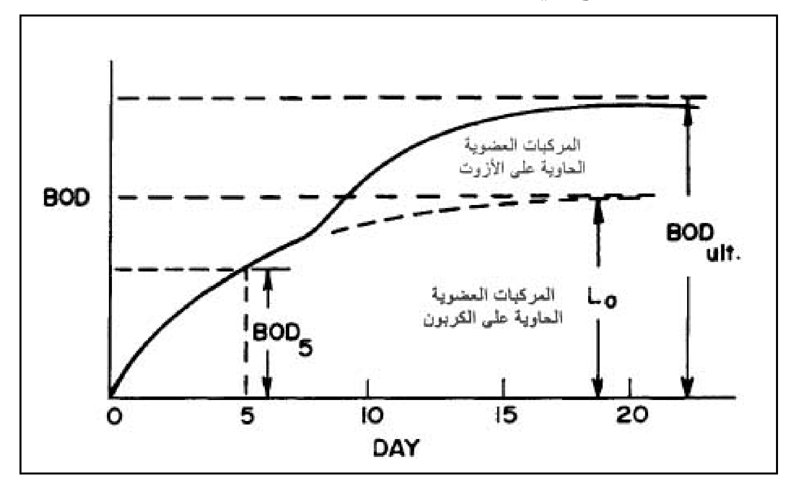
y: كمية الأكسجين المستهلكة خلال وقت محدد مقدراً بواحدة الـــ ملغ/ليتر.

L_0: الحد الأعظمي لاستهلاك الاكسجين مقدراً بواحدة الـــ ملغ/ليتر.

K_i: ثابت تفكك الأكسجين.

t: الزمن مقدراً بالأيام.

في حال تُركت التفاعلات لكي تستمر عوضاً عن إيقاف فحص استهلاك الأكسجين الحيوي بعد خمسة أيام، وحددنا الأكسجين المستهلك يومياً فإننا قد نحصل على منحنى كما هو موضح في الشكل **(3-6)**.



الشكل (3-6) قياس قيم BOD لفترات طويلة، يلاحظ أن قيم BOD_{ult} الكلي تتضمن المركبات العضوية الحاوية على الكربون $BOD_{(Lo)}$ و المركبات الحاوية على الأزوت BOD.

يلاحظ أنه في بعض الحالات بعد خمسة أيام فإن المنحني قد يرتفع بشكل حاد. تعود هذه الفجوة إلى استهلاك الأكسجين من قبل الكائنات الحية الدقيقة التي تحلل المركبات العضوية النيتروجينية إلى نترات مستقرة NO^{3-}، وبالتالي فإن المنحنى ينقسم إلى منطقتي استهلاك الأكسجين الحيوي الآزوتية والكربونية. وبالتالي فإن الحد الأعلى لاستهلاك الأكسجين الحيوي الموضح في الشكل يتضمن استهلاك الأكسجين الحيوي

الكربوني والآزوتي. ضمن الجداول والأنهار حيث زمن الجريان يتجاوز خمسة أيام، أن الحد الأعلى لاستهلاك الأكسجين يجب أن يتضمن الاستهلاك الآزوتي .على الرغم من أن استخدام BOD_{ult} (الكربونية والآزوتية) من أجل حساب إنخفاض منحني الأكسجين المستهلك لا تعتبر دقيقة تماماً، فإنه غالباً ما يفترض أن حساب الحد الأعلى لاستهلاك الأكسجين الحيوي يحسب كما يلي:

$$BOD_{ult} = a(BOD_5) + b(KN)$$

حيث:

KN: الآزوت الكلي (العضوي والأمونيا) وفق كلداهل.

a و b ثوابت

5-6- متطلب الأكسجين الكيميائي (COD) Chemical Oxygen Demand

في حال تمت أكسدة المركبات العضوية كيميائياً وليس بالطريقة الحيوية، فإن هذا الإختبار يسمى بإختبار الطلب الكيميائي للأكسجين COD. تتم الأكسدة خلال هذا القياس باستخدام مادة كيميائية مؤكسدة مثل البرمنغنات أو ثنائي الكرومات في الوسط الحمضي. حيث أن المركبات العضوية تتم أكسدتها في اختبار استهلاك الأكسجين الكيميائي وقسم صغير جداً يتفكك خلال فحص استهلاك الأكسجين الحيوي، أن قيم COD أعلى دائما من قيم BOD. كمثال على ذلك مخلفات لب الخشب، في مثل هذه المركبات يتأكسد السيللوز كيميائيا بسهولة ولكنه يتفكك حيوياً بشكل بطيء جداً.

6-6- عكارة الماء

العكارة مؤشر هام للدلالة على مدى صفاء الماء، فعندما يكون الماء غير صاف ولا يسمح بمرور الضوء بشفافية تامة فذلك يدل على احتواء الماء على رواسب ومواد غير منحلة معلقة تسبب تعكرالماء. فأثناء معالجة الماء لأغراض الشرب، فإن للعكارة أهمية كبيرة، أولا بسبب الاعتبارات الجمالية وثانياً لأن الكائنات المسببة للأمراض يمكن أن تدمص على سطح أو ضمن الجزيئات الغروية المعلقة. تم تحديد تعريف موحد لمعايرة العكارة 1ملغ/ليتر من SiO_2 يعادل وحدة عكارة طبيعية.

يتم قياس العكارة ضوئياً من خلال قياس شدة الضوء المتبعثر. إن الجزيئات غير الشفافة تقوم ببعثرة الضوء، ويتم قياس الضوء المتبعثر والذي تتناسب شدته طرداً مع العكارة.

6-7- اللون والرائحة

إن اللون والرائحة كلاهما من القياسات المهمة في معالجة المياه. بالإضافة إلى التعكر فإن هذه المتغيرات تحدد الصفات الفيزيائية التي يتم من خلالها قياس جودة مياه الشرب. إن للون والرائحة أهمية جمالية. فإذا كأن الماء ملوناً أو كريه الرائحة، فإن الناس ستتجنب استخدامه بشكل غريزي، حتى إن كانت مسبباتها مواد آمنة تماماً من الناحية الصحية. وغالبا ما يكون سبب اللون والرائحة هي المواد العضوية.

وتقاس شدة اللون بالمقارنة مع محاليل ملونة عيارية. تحضر المحاليل المقارنة الملونة من مزج محاليل كلورو بلاتينات البوتاسيوم مع محلول لكلوريد الكوبالت بما يقارب لون كثير من أنواع المياه طبيعية. أما عندما توجد النفايات الصناعية متعددة الألوان، فإن قياس اللون سوف يصبح عديم المعنى. يتم قياس الرائحة بواسطة التمديدات المتعاقبة من العينة مع الماء حتى الوصول إلى عينة لا تحوي على رائحة. ومن الواضح أن هذا الاختبار الذاتي، يعتمد اعتماداً كلياً على حاسة الشم للشخص الذي يقوم بالاختبار.

6-8- درجة حموضة الماء (pH)

إن pH المحلول هو قياس لتركيز شوارد الهيدروجين الموجبة، والتي تعتبر مقياس لمدى حموضة المحلول. إن الماء النقي يتفكك جزئيا إلى تراكيز متساوية لكل من شوارد الهيدروجين H^+ والهيدروكسيل OH^-.

إن وجود فائض من شوارد الهيدروجين تجعل المحلول حمضياً، في حين أن قلة شوارد الهيدروجين أو وجود فائض من شوارد الهيدروكسيل تجعل من المحلول قلوياً. إن ثابت التوازن لهذا التفاعل K_w عبارة عن حاصل جداء تركيزي H^+ وOH^- ويساوي إلى $1x10^{-14}$. يمكن التعبير عن هذه العلاقة كما يلي:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1x10^{-14}$$

حيث أن $[H^+]$ و $[OH^-]$ تركيزي شوارد الهيدروجين والهيدروكسيل مقدراً بواحدة مول/ليتر، في الماء النقي يكون:

$$[H^+] = [OH^-] = 1x10^{-7}\ mol/L$$

إن تركيز شوارد الهيدروجين مهم جداً في المحاليل المائية، وعوضاً عن استخدام تركيز مول/ليتر فإنه تم الاستعاضة عنه بعدد كمي هوالــ pH يحسب من العلاقة:

$$pH = - \log_{10}[H^+]$$

في المحاليل المتعادلة يكون تركيز شوارد الهيدروجين مساوياً $1x10^{-7}$ وبالتالي فإن قيمة الــ pH ستكون مساوية 7، وعند تراكيز أعلى لشوارد الهيدروجين فإن قيمة pH المحلول ستكون أقل من 7.

تتراوح قيم pH المحاليل من القيمة 0 (في محلول شديد الحموضة من أجل تركيز لشوارد الهيدروجين H^+ 1مول/ليتر) حتى القيمة 14 (في المحلول القلوي) .

إن المحاليل التي يكون فيها تركيز شوارد H^+ أكبر من 1 مول/ليتر تكون قيمة pH المحلول سالبة. يتم قياس pH حالياً بشكل متداول من خلال استخدام أجهزة إلكترونية. يقوم إلكترود حساس لتركيز شوارد الهيدروجين بتحويل الإشارة إلى تيار كهربائي، إن تحديد pH المحلول مؤشر هام خلال معظم مراحل معالجة المياه.

إن الكائنات المائية حساسة للغاية تجاه تغيرات قيم الــ pH، وتتطلب المعالجة الحيوية إما ضبط أو مراقبة هذه التغيرات. على غرار عملية التعقيم ومراقبة التآكل ضمن معالجة المياه، فإن تحديد الــpH هام لتأكيد استخدام المعالجة الكيميائية الصحيحة. كثيراً ما تتسبب مياه الصرف الجوفية بتشكيل حمض الكبريت (تراكيز مرتفعة من H^+) الذي يكون خطراً على الحياة المائية.

6-9- القلوية

وهي ترتبط بقيمة الــpH، وتعبر عن مدى إمكانية عدم تغير قيمة pH الماء عند إضافة حمض. إن المياه ذات القلوية العالية يمكن أن تستوعب كمية كبيرة من الحمض دون أن يطرأ تغير كبير على قيمة الــpH. في حين أن القلوية المنخفضة ، مثل ماء

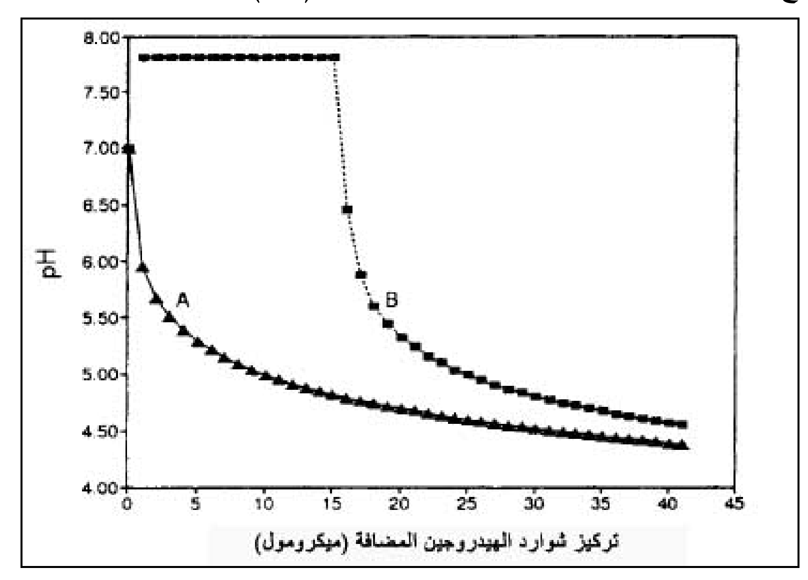
المطر، يمكن أن تتعرض لإنخفاض في قيمة الــpH من خلال إضافة بسيطة لشوارد الهيدروجين.

تعود القلوية في المياه الطبيعية إلى النظام الواقي كربونات – بيكربونات. حيث يتفكك ثنائي أكسيد الكربون في الماء بشكل متوازن إلى شوارد كربونات وبيكربونات.

إن أي تغير يحدث على مكونات هذه المعادلة يؤثر على إنحلالية CO_2. إذا تمت إضافة حمض إلى الماء، فإن تركيز شوارد الهيدروحين سوف يزداد وسوف يرتبط مع كل من شوارد الكربونات والبيكربونات، ليزيح التوازن نحو اليسار، محرراً غاز ثاني أكسيد الكربون في الهواء.

$$CO_2\ (gas) \rightarrow CO_2\ (dissolved)$$
$$CO_2\ (dissolved) + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 \rightarrow H^{+} + HCO_3^{-}$$
$$HCO_3^{-} \rightarrow H^{+} + CO_3^{2-}$$

يتم امتصاص الهيدروجين المضاف من خلال إعادة ضبط التوازن الكلي، ولن يتغير الــ pH بشكل ملحوظ. فقط عندما يتم استهلاك جميع شوارد الكربونات والبيكربونات فإن أي إضافة زائدة للحمض سوف تؤدي لهبوط قيمة الــpH. يمكن توضيح تأثير القلوية على pH الماء ضمن الشكل (5-6).



الشكل 6-5 تأثير الوقاية القلوية تجاه إضافة حمض إلى:

(A) ماء منزوع الشوارد (B) ماء يحوي واقي فوسفاتي

10-6- المواد الصلبة Solids

تعنى معالجة المياه بالمواد غير المنحلة والمواد المعلقة اللاعضوية التي يحتويها ماء المخلفات. ضمن معالجة المياه تعتبر كل من المواد غير المنحلة والمعلقة مواد صلبة. إن فصل هذه المواد الصلبة هو أحد الأهداف الرئيسية لمعالجة المياه.

إن التعريف المعتاد للمواد الصلبة هي كمية المواد المتبقية بعد تبخير الماء عند درجة الحرارة 103^{o} C. وتعرف المواد الصلبة هذه بأنها المواد الصلبة الكلية. وهي تشتمل على قسمين: المواد الصلبة المنحلة الكلية Total Dissolved Solids (**TDS**) والمواد الصلبة المعلقة الكلية Total Suspended Solids (**TSS**).

و يمكن توضيح الفرق بينهما بالمثال التالي:

لو قمنا بحل ملح الطعام في كأس من الماء سيشكل محلول رائق، وعندما يتم تبخير الماء فإن الملح سوف يبقى. في حين أن الرمل لا ينحل بالماء ويشكل مزيج عكر، وهو أيضا يبقى بعد تبخير الماء. لذلك فإن الملح هو مثال عن المواد الصلبة المنحلة، والرمل مواد صلبة معلقة.

يمكن فصل المواد الصلبة المعلقة عن المواد الصلبة المنحلة من خلال ترشيح الماء باستخدام ورق الترشيح.

سوف تبقى المواد المعلقة على ورقة الترشيح في حين أن المواد المنحلة سوف تمر من خلالها. في حال كان وزن ورقة الترشيح قبل الاستخدام معروف فإن الفرق في الوزن بينه وبين الوزن الكلي لورقة الترشيح مع المواد الصلبة بعد التجفيف سوف يكون وزن المواد الصلبة المعلقة، ويتم التعبير عنه بواحدة ملغ/ليتر.

يمكن تصنيف المواد الصلبة بطريقة أخرى إلى مواد صلبة قابلة للتطاير عند درجات مرتفعة من الحرارة ومواد صلبة غير قابلة للتطاير. تعرف المواد الصلبة الأولى بالمواد الصلبة المتطايرة والثانية بالمواد الصلبة الثابتة. تكون المواد الصلبة المتطايرة بالغالب مركبات عضوية. علماً أنه عند الدرجة 600^{o}C التي يتم عندها الاحتراق تتفكك بعض المواد اللاعضوية وتتطاير، إلا أنها لا تؤخذ بعين الاعتبار.

يمكن تحديد المواد الصلبة المتطايرة الكلية من خلال وزن المادة الصلبة ومن وزنها مرة أخرى بعد الحرق والفرق في الوزن يحدد وزن المادة الصلبة المتطايرة.

11-6- الآزوت في الماء

إن الآزوت عنصر مهم في التفاعلات الحيوية. يوجد الآزوت العضوي ضمن مركبات عالية الطاقة مثل الحموض الأمينية والمركبات الأمينية. إن الأمونيا هي أحد المركبات الوسطية المتشكلة خلال الاستقلاب الحيوي، وهي تعتبر بالإضافة إلى الآزوت العضوي مؤشر على وجود تلوث.

إن هذين الشكلين من الآزوت يتم قياسهما عادة ضمن مقياس واحد، يدعى آزوت كلداهل *Kjeldahl*، وهو اسم العالم الذي اقترح أول طريقة عملية لتحليل الآزوت.إن التفكك التنفسي (الأكسدة) ينتج النتريت ومن ثم النترات من تفكك آزوت الروابط العضوية ومن الأمونيا. لذلك فإن وجود التراكيز العالية من النترات والمنخفضة من الأمونيا تدل على وجود تلوث.

يمكن إجراء القياس الكمي لمختلف أشكال الآزوت بالطريقة الطيفية اللونية. حيث يتفاعل مع كاشف ليشكل مركب ملون، تتناسب شدة اللون مع تركيز الشوارد. على سبيل المثال يمكن قياس الأمونيا من خلال إضافة كمية فائضة من كاشف نسلر (يوديد الزئبق البوتاسي) إلى العينة المجهولة، حيث يتحد كاشف نسلر مع الأمونيا في المحلول مشكلاً راسب بني مصفر، تتناسب كمية الراسب المتشكل مع تركيز شوارد الأمونيوم في العينة.

يحدد التركيز بالطريقة الطيفية اللونية بقياس شدة امتصاص الضوء ، باستخدام المقياس الطيفي الضوئي وهو يتألف من منبع للضوء، مرشح، العينة، خلية ضوئية. يسمح المرشح فقط بمرور أطوال موجية محددة من الضوء يحدث عندها امتصاص من قبل المركب المقاس. تتناسب كمية الضوء الممتص طرداً خطياً مع تركيز المادة الملونة ضمن مجال محدد من التراكيز، وبالتالي تخضع شدة الضوء المارة عبر المحلول الملون إلى قانون بيير لامبيرت :

$$A = \varepsilon \, l \, C$$

حيث:ε هو معامل الامتصاص الجزيئي.

l: طول المسار الضوئي.   C: تركيز المركب الملون.

يقوم الجهاز الطيفي الضوئي بقياس الفرق بين شدة الضوء المار خلال العينة (I) وشدة الضوء المار خلال الماء المقطر (I_0). يمكن قياس الفرق من خلال لوغاريتم (I_0/I) وهو يدعى بالامتصاص الضوئي A. يرسم الخط البياني لامتصاصية عينات محاليل عيارية من الأمونيا معروفة التركيز، ومن ثم تتم مقارنة امتصاصية العينة المجهولة مع الامتصاصيات للمحاليل العيارية لحساب التركيز.

6-12- الفوسفات في الماء

إن وجود الفوسفور في مخلفات المياه يمكن أن يكون بشكل عضوي أو لاعضوي. يعود القسم الأكبر من الفوسفور اللاعضوي إلى صناعة المنظفات في حين أن الفوسفور العضوي يوجد في الطعام والمخلفات البشرية. تتحول كل الفوسفات في الطبيعة بواسطة فعل حيوي بشكل تدريجي إلى الشكل اللاعضوي حيث تستخدم من قبل النباتات لتشكيل مركبات عالية الطاقة. من أجل تحديد الفوسفات الكلية بداية يتم تحويل كل الفوسفات إلى الشكل اللاعضوي من خلال غلي العينة في محلول حمضي. ومن ثم يتم تحديد الفوسفات بالطريقة اللونية، من خلال استخدام كواشف كيميائية تعطي عند اتحادها مع الفوسفات ألوان تتناسب شدتها مع تركيز الفوسفات.

6-13- القياسات الحيوية

من وجهة نظر الصحة العامة فإن جودة المياه من الناحية الحيوية هامة كأهمية الجودة الكيميائية. يوجد عدد كبير من الأمراض المُعدية مثل الحمى التيفية والكوليرا والكثير من الطفيليات والفيروسات والفطريات يمكن أن تنتقل عبر المياه، لذلك يجب أن يكون الماء خالياً من البكتريا الممرضة، ولكن لكل نوع من هذه العوامل الممرضة هناك طريقة نوعية لتحديدها. من جهة ثانية، فإن أعداد هذه الكائنات الحية يمكن أن يكون صغيراً جداً بحيث يكون من الصعب جداً الكشف عنه، ومع ذلك قد يكون ناشراً للمرض.

السؤال الذي يطرح نفسه، هو كيفية قياس الجودة الحيوية للمياه؟ يكمن الجواب في اتباع طرائق خاصة لكشف الكائنات الحية، والتي قد تكون ضارة وستحدد الوجود المحتمل للعوامل الممرضة. من التحاليل الضرورية ما يستخـــدم لكشف *Escherichia coli (E. coli)*، والتي تنتمي عادة لمجموعة هامة Coliform، تدعى بالأمعائيات Enterobacteriacae. وهي كائنات طبيعية موجودة ضمن المجرى الهضمي للحيوانات ذوات الدم الحار.

وفيما يخص *E. coli* فهي:

- متوفرة وليس هناك من صعوبة في إيجادها.
- سهلة التحديد بواسطة اختبارات بسيطة.
- غالباً تكون غير ضارة باستثناء بعض الظروف الاستثنائية.
- تمتلك قدرة على الاحتمال والبقاء لمدة أطول من الأنواع البكترية الأخرى.

لذلك فإن Coliforms تعتبر كاشف عالمي للكائنات الحية. حيث يدل وجود Coliforms بشكل أو بأخر، ومهما كان قليلاً أو كثيراً، على تلوث الماء بالفضلات البرازية للكائنات الحية.

يجب التنويه إلى أن وجود Coliforms لا يقدم دليلاً قطعياً على وجود كائنات حية ممرضة في الماء، ولكن يشير إلى أنه من المحتمل أن توجد مثل هذه الكائنات. ومجرد وجود Coliforms في الماء يمكن أن يكون مشبوهاً، وبالتالي يجب أن لا يستخدم هذا الماء حتى وإن كان آمناً من الناحية الكيميائية. تقاس Coliforms من خلال ترشيح العينة أولاً بواسطة مرشح ميكرومتري عقيم مجهز بمضخة تفريغ، ستبقى Coliforms عالقة على المرشح. يوضع المرشح بعدها في طبق بتري يحتوي على أغار عقيم كمادة مغذية تتوضع على الفلتر وتتيح الفرصة لنمو الـــ Coliforms بينما تثبط باقي الكائنات الحية. بعد مرور 24-48 ساعة من الحضن عند درجة حرارة $35^{o}C$، يتم بعدها إجراء العد الجرثومي والمتمثل بالنقاط السوداء اللامعة (التي تحدد مستعمرات Coliforms). فإذا كنا نعرف كم ميلي ليتر من العينة تم سكبها عبر المرشح، فإن تركيز Coliforms يمكن التعبير عنه بعدد (Coliforms) مستعمرة/ مل.

14-6- الفيروسات

بسبب حجمها الصغير جداً وتراكيزها المنخفضة والحاجة لاستنباتها على أنسجة حية، فإن قياس الفيروسات الممرضة صعب للغاية. بالإضافة لذلك فليس هناك أي معايير قياسية لتحديد جودة المياه من ناحية احتوائها على الفيروسات الممرضة، كما هو الأمر في البكتيريا.

إن الطريقة المتاحة للتغلب على هذه المشكلة تتم من خلال استخدام كائنات حية كمشعرات، مثل استخدام الجراثيم سلبية الغرام كمشعر على وجود تلوث بكتيري. يمكن أن يتم ذلك من خلال استخدام فيروس *bacteriophagema* الذي يهاجم فقط نوع واحد من البكتريا. فعلى سبيل المثال تهاجم *coliphage*s الجراثيم سلبية الغرام وبما أنها مرتبطة بكونها من مخلفات الحيوانات ذات الدم الحار لذلك تعتبر كاشفاً مثالياً. يتم إجراء فحص *coliphages* على طبق للزرع يحتوي على مصدر غني لجراثيم سلبية الغرام محددة مع عينة ماء المخلفات. سوف تهاجم *coliphages* الجراثيم سالبة الغرام تاركة بقع مرئية يمكن عدها، وبناء عليه يمكن تحديد عدد الجراثيم سالبة الغرام بوحدة الحجم.

15-6- تحديدالمعادن الثقيلة

يمكن للمعادن الثقيلة مثل الزرنيخ والزئبق أن تتسبب بأذى للأسماك حتى لو كانت بتراكيز منخفضة. لذلك فإن الطرائق المستخدمة لقياس هذه الشوارد في الماء يجب أن تكون حساسة جداً. إن الطريقة المفضلة لتحديدها هي القياس الطيفي بالامتصاص الذري، إضافة إلى إمكانية إجراء القياسات اعتماداً على تقنيات تحليلية أخرى أثبتت جدارتها في هذا المجال.

16-6- تحديد المركبات العضوية السامة

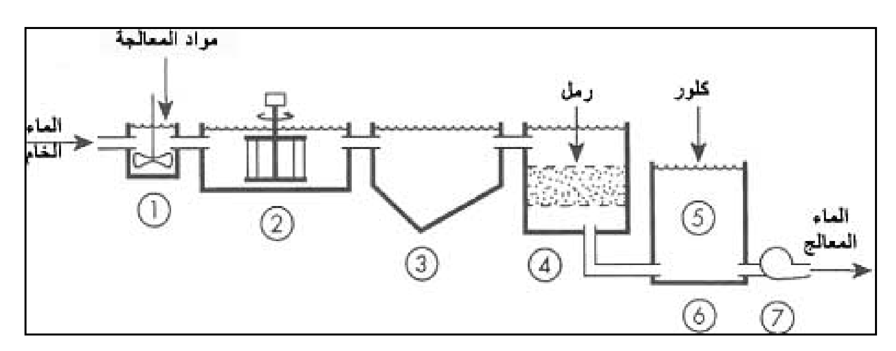
يمكن تحديد تراكيز منخفضة جداً من المركبات الهيدروكربونية الكلورية أو المركبات النباتية الموجودة في الماء بواسطة الكروماتوغرافية الغازية. يمكن تحديد كمية الزيت في الماء من خلال استخلاص العينة بواسطة مذيب عضوي مناسب ومن ثم تبخير المذيب العضوي ووزن بقايا التبخير.

6 -17 – معالجة الماء Water Treatment

هناك العديد من آبار المياه الجوفية والمياه السطحية بعيدة بشكل كافٍ عن مصادر تلوث المياه، ويمكن ضخها من المنبع مباشرة عبر الشبكة إلى أي مستخدم، بما في ذلك الاستهلاك البشري والري الزراعي والاستخدامات الصناعية والسيطرة على الحرائق. غير أن منابع المياه العذبه هذه قليلة ونادرة جداً في أكثر بقاع الأرض، ولا سيما في المناطق ذات الكثافة السكانية العالية أو في المناطق ذات الاستخدمات الزراعية الضخمة. ففي هذه الأماكن يجب أن يعالج الماء بطرائق مختلفة قبل أن يضخ إلى المستهلك. تنتقل الملوثات المختلفة مع ماء المطر وتمتزج بالمياه السطحية ثم تمر عبر سطح الأرض وبين جزيئات التربة لتصل إلى المياه الجوفية في باطن الأرض. وغالباً ما تكون هذه الشوائب ناتجة عن بعض النشاطات البشرية. مثل الكيماويات الناتجة عن المخلفات الصناعية والكائنات المسببة للأمراض. فإذا وصلت هذه الملوثات إلى منابع المياه فسوف تسبب مشاكل صحية. كما أن الإفراط في استخدام الطمي والمواد الصلبة الأخرى تلوث المياه جمالياً.يضاف إلى أن التلوث بالمعادن الثقيلة، بما في ذلك الرصاص والزنك والنحاس قد يكون ناتجاً عن تآكل في أنابيب نقل المياه من مصدرها إلى المستهلك. على الرغم من أنه يتم استخدام المياه من شبكات المياه العامة لأغراض مختلفة مثل الاستهلاك الصناعي ومكافحة الحريق، فإن أسلوب ودرجة معالجة الماء هو عامل مهم ، تحدده الغاية التي سيستخدم فيها هذا الماء.

حتى تصبح المياه نقية وصالحة للاستهلاك البشري، فذلك يحدد المواصفات الكيميائية والحيوية للماء وبالتالي شروط ونوعية المعالجة المطلوبة. يمكن أن نستعرض هنا تقنية المعالجة البسيطة للماء الخام (ماء نهر مثلاً) التي تنتج ماء صالحاً للشرب، أوالمياه التي تكون الى حد ما آمنة ومقبولة للاستخدام المنزلي.
إن محطة معالجة المياه النموذجية تؤمن المعالجة الأنسب للماء متمثلة في الشكل(6-6).

وهذه المحطة مصممة لإزالة الروائح والألوان والعكر وكذلك البكتيريا وغيرها من الملوثات. قد تتعكر المياه الخام التي تدخل محطة المعالجة بسبب الطين والطمي،



الشكل [6-6] محطة معالجه المياه نموذجية، 1- تحريك سريع، 2- تخثير، 3- ترسيب، 4- ترشيح رملي، 5- كلورة، 6- تخزين جيد، 7- ضخ إلى المستخدم.

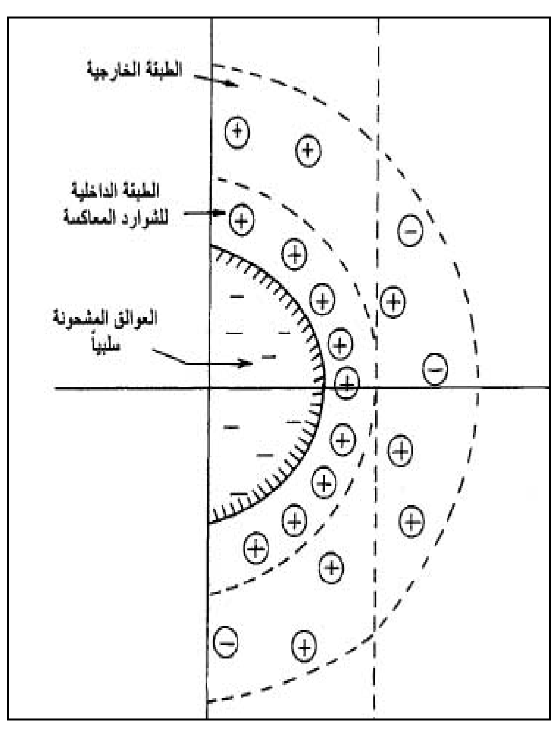
والتي تكون على شكل جسيمات غروية، تحمل هذه الجسيمات الغروية شحنة كهربائية، تبقيها في حركة مستمرة وتمنعها من التجمع والتكتل. تضاف المواد الكيميائية مثل شب الألمنيوم (كبريتات الألمنيوم) إلى الماء سواء لتحييد الجزيئات كهربائياً وللمساعدة في جعلها أكبر حجماً والتي تدعى بالندف. وتصنف هذه العملية ضمن ما يسمى بالتخثر والتلبد ويتم تمثيلها ضمن مرحلتين كما في الشكل **(6-6)**.

6-17-1 - التخثر والتلبد

تكون جزيئات الطمي بشكل طبيعي معلقة في الماء ويصعب إزالتها لأنها صغيرة جداً، بأحجام الجزيئات الغروية، وتملك شحنات سالبة، بالتالي فإنها لا تتجمع مع بعضها لتكوين الجزيئات الكبيرة لتترسب بسهولة. ومع ذلك، فإن طبقات الجزيئات المحيطة بها تشكل عائقا طاقياً بين الجسيمات. يتطلب فصل وإزالة هذه الجزيئات عن طريق التخثر الحد من هذه الطاقة وذلك بتعديل هذه الشحنات الكهربائية، وتمكين الجزيئات من التجمع إلى بعضها البعض. وتدعى هذه العملية بشكل عام بالتخثر، أما بناء جسيم أكبر من جسيمات أصغر فيسمى بالتلبد.

إحدى وسائل تحقيق هذه الغاية هو إضافة شرجبات ثلاثيه التكافؤ الى الماء. ومن شأن هذه الشوارد أن تنقل شحنتها إلى الجسيمات المشحونة سلباً، لأنها تملك الشحنة الأقوى، حيث تستبدل عوضاً عن الشرجبات الأحادية التكافؤ. يقلل هذا التأثير من العائق الطاقي للشحنات السلبية وبالتالي يخفف من قوة التنافر ما بين الجزيئات، كما في الشكل (6-7). في هذه الحالة سوف تلتحم الجزيئات ببعضها البعض، ويمثل

هذا انتقال للمحاليل من غرويه مستقرة (معلقة) الى غروية غير مستقرة (راسب). من أهم الشرجبات ثلاثيه التكافؤ المستخدمة في معالجة مثل هذه المياه هي أملاح الشـــبة (كبريتات الألمنيوم والبوتاسيوم)،والذي يتصف بتشكيله أكاسيد وهيدروكسيدات الألمنيوم.

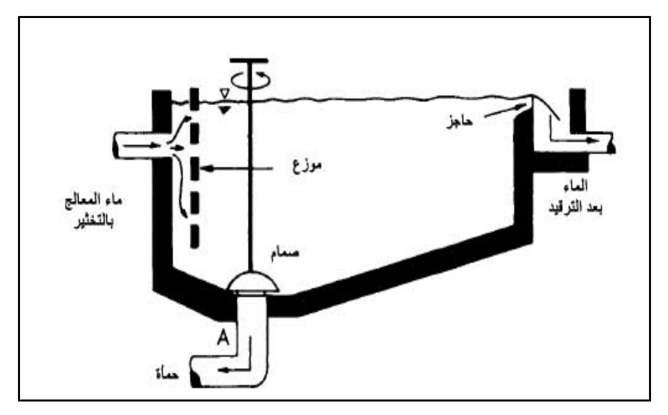


الشكل7-2 التجاذب الكهرساكن بين الجزيئات الغروية المشحونة سلباً مع الشوارد ذات الشحنة المعاكسة.

2-17-6 - **الترسيب**

يتم تصميم خزانات الترسيب لتقليل الاضطراب الناشىء عن حركة الماء، وبالتالي السماح لجسيمات الرواسب المتشكلة بالهبوط إلى القاع. إن العاملين الأكثر أهمية في خزان الترسيب هما المدخل والمخرج لأنهما المكان ذاته الذي يتم ضمنه نشوء الاضطراب وذات المكان الذي يتم فيه الترسيب. يبين الشكل (6-8) توضع مدخل ومخرج يستخدمان لتوزيع المواد المتدفقه الداخلة والخارجة في خزان الترسيب.

تعرف الجسيمات المترسبة في الأسفل بالكمخة. هذه الكمخة غير قابلة للتحلل الحيوي. تتراكم الكمخة في الجزء السفلي من الخزان الأمر الذي يتطلب إزالتها عادة بعد مرور الوقت.



الشكل 7-3 خزان التهدئة والترسيب المستخدم في معالجة الماء

وعلى نقيض الكمخة الناتجة عن معالجة ماء الشرب. نجد أن الأوحال (الكمخة) التي جمعت من محطات معالجة مياه الصرف الصحي تحتاج لبضع ساعات فقط قبل أن تبدأ في إنتاج غازات ذات رائحة كريهة، إضافة إلى تعويم بعض المواد الصلبة.

3-17-6 - التصفية والترشيح (الفلترة)

تساعد جزيئات التربة على تنقية المياه الجوفية لتخرج على شكل ينابيع خالية من العوالق والعكر. إن مبدأ هذه العملية هو المطبق في عملية الترشيح. في أغلب الحالات يستخدم الرمل لإنجاز عملية التنقية والترشيح.

عندما يقوم رمل التصفية بنزع جزيئات العوالق والأوساخ من الماء، فإن حبيبات الرمل تتسخ ولا بد من تنظيفها. لذلك فإن عملية الترشيح بالرمل السريع تشتمل على مرحلتين: الترشيح، والغسل العكسي. ينتقل الماء من أحواض الترقيد إلى المرشح ويمر من خلال الرمل والحصى المتدرج النعومة حيث يتخلص من عوالقه عبر هذه الطبقات ليمربعدها إلى خزانات نظيفة للتخزين.

تتم عملية تنظيف المرشح من خلال عكس تدفق المياه عبر هذا المرشح (الفلتر). حيث يقوم المشغل أولا بتوقيف تدفق المياه إلى المرشح والسماح بالمرور لماء

الغسل العكسي. إن هذا التدفق للمياه يدفع حبيبات الرمل والحصى للتحرك والاهتزاز، وتحتك مع بعضها، هذه العملية ستؤدي إلى التخلص من الجزيئات العالقة في المرشح وتخرج مع ماء الغسل. بعد 10-30 دقيقة من الغسل العكسي، يوقف ماء الغسل ويعاد تشغيل المرشح (الفلتر) مجدداً.

قد تحتوي طبقات المرشح بالإضافة إلى الرمل، أوساط ترشيح (فلترة) أخرى. فعلى سبيل المثال يستخدم الفحم الفعال غالباً مع الرمل للحصول على مرشح ثنائي يعطي فعالية أعلى في الترشيح والتصفية والتخلص من المواد العضوية المنحلة والكلور الزائد.

4-17-6 - التعقيم

يتم تعقيم الماء بعد مروره بمرحلة التصفية والترشيح، وغالباً ما يتم استخدام غاز الكلور لهذا الغرض. يقوم التعقيم بقتل الكائنات الحية الدقيقة المتبقية في الماء والتي يكون البعض منها ممرضاً. حيث يتم ضخ غاز الكلور من اسطوانات بكميات مناسبة إلى الماء للحصول على المستوى المطلوب من الكلور الفعال في الماء. والذي يؤكسد المواد العضوية والتي من بينها الكائنات الحية الدقيقة، بينما يرجع هو. ينحل غاز الكلور بسرعة في الماء ليشكل حمض تحت الكلوري (الهيبوكلوري) وفق التفاعل:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$$

يتشرد حمض تحت الكلوري ذاتياً إلى شاردة الهيبوكلوريت وشاردة الهيدروجين:

$$HOCl \rightarrow OCl^- + H^+$$

عند درجات الحرارة التي تعمل عندها أنظمة تزويد الماء، فإن تحلل الكلور بالماء يتم خلال ثواني، في حين أن التشرد HOCl يتم بشكل لحظي.

يعتبر كل من HOCl و OCl^- مطهرات قوية وتدعى بالكلورالحر الفعال المتوافر في الماء. يقوم الكلور الحر المتوافر بقتل البكتريا الممرضة ويعقم الماء.

كانت العديد من شركات تزويد المياه تفضل أن تترك فائض من الكلور في الماء، لذلك فإن الفائض منه سيبقى في الماء، بعد أن يكون القسم الأول قد تفاعل مع العضويات الموجودة منذ البداية. ثم في حال دخول أي مادة عضوية مثل البكتريا إلى

شبكة التوزيع فإن الكلور الفعال المتبقي سيقوم بالقضاء على هذه الملوثات الضارة بالصحة. إن تذوق الكلور(بالطعم أوبالرائحة) في ماء الشرب يدل على أن الماء قد احتفظ بالفائض من الكلور.

لكن من الممكن أن يكون للكلورالفائض تأثير ثانوي عكسي. حيث يعتقد أن يرتبط مع كميات صغيرة من المركبات العضوية في الماء ليشكل مركبات كلورعضوية والتي يمكن أن تكون مسرطنة أو لها تأثيرات سلبية على الصحة.

فقد أظهرت بعض الدراسات وجود علاقة بين سرطاني المثانة والقولون مع استهلاك مياه الشرب المكلورة، مشيرة إلى أنه من المحتمل وجود خطر قليل للإصابة بالسرطان. إن التعقيم باستخدام الأوزون من خلال ضخه في الماء من شأنه أن يتخلص من التأثيرات الجانبية للتعقيم بالكلور، إلا أن التعقيم بالأوزون لا يترك فائض في الماء.

تقوم العديد من الجهات بإضافة الفلور إلى ماء الشرب حيث أنه أظهر قدرة على مقاومة تسوس الأسنان عند الأطفال واليافعين. كما أن كمية الفلور المضافة صغيرة جداً بحيث أنها لن تسهم بأي عملية تعقيم تذكر.

18-6- تأثير المواد الفعالة سطحياً على عمليات معالجة المياه

يؤدي تزايد تركيز المواد الفعالة سطحياً في ماء الصرف الصحي المنزلي، وماء صرف النشاط الصناعي، إلى صعوبات جمة في محطات تكرير ماء الصرف، وخاصة في أقسام الفصل وأحواض الترسيب، بحيث تغطي الرغوة في كثير من الحالات كامل سطح الأحواض والأقسام المختلفة الأخرى، لدرجة تتعذر فيها متابعة العمل قبل التخلص منها. وتعالج هذه الصعوبة إما بالرش بالماء، أو بمحاليل مانعة لتشكل الرغوة (تعقيد إضافي وتكلفة إضافيّة في محطات معالجة ماء الصرف). ولم تكن هذه المصاعب قائمة عندما كان الصابون العادي هو المنظف الأساسي السائد، لأن العسر العادي – المرتبط بوجود أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم – كان كافياً لترسب جميع كميات الصابون الداخل إلى ماء الصرف. وعادة تكفي كميّة من الصابون في حدود 40ppm للتفاعل مع ماء درجة عسرته 20ppm. بينما نجد أن 5ppm من منظف شرسبي مصطنع يسبب مشكلة إرغاء كبيرة لمحطة معالجة، أو حتى لمجرى مائي في

الوسط البيئي؛ وقد حدث مثل ذلك في كثير من المدن الأوربيّة والأميركيّة منذ خمسينيات القرن العشرين، حيث غطيت غالبيّة المجاري برغوة وفيرة مسببة صعوبات جمة. ولم تحل المشكلة إلا حين تم تحديد حد أقصى للمواد الكيميائيّة الداخلة في صناعة المنظفات التي لا تتحلل بيولوجياً، والتي تصل إلى أحواض المعالجة بعد ذلك. وتناقصت كميات المواد الفعالة سطحياً فيما بعد، وذلك بفعل البكتريا والأحياء الدقيقة الأخرى التي تؤثر في المشتقات الألكيليّة البنزنيّة المسلفنة Linear Alkyl Benzene Sulphonate (التي يرمز لها اختصاراً LAS وتدعى بالمنظفات اللينة تمييزاً لها عن القاسية المتشعبة)، التي تم الاستعاضة بها. والمركب التالي هو أحد نماذج LAS:

$$CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{—}C_6H_4\text{—}SO_3^-\,Na^+$$

ونتشابه خطوات التحلل الحيوي في جميع هذه المركبات، ففي المرحلة الأولى والأساسيّة، تحدث إزالة سلفنة الحلقة العطريّة، وفي المرحلة الثانية، تتأكسد السلسلة الألكيليّة الخطيّة بالفعل الأنزيمي الحيوي، ثم تتحطم الحلقة العطريّة ذاتها. وتصعب أكسدة السلسلة الألكيليّة في المركبات القاسيّة، لذلك تبقى الفعاليّة السطحيّة للمادة زمناً طويلاً، ويبقى أثرها الملوث الوقت نفسه خاصة في البيئة المائيّة.

تساعد الرغوة على تشكيل المحاليل المستحلبة الثابتة وغير الثابتة، فإذا كان المستحلب غير ثابت، ترسب وزالت المشكلة في محطات المعالجة، ولكن المشكلة تبقى في حالة المستحلبات الثابتة المحتوية على الزيوت، معلقة في ماء الصرف. وقد بينت الدراسات أن وجود ما قيمته 200ppm من المنظفات المصطنعة، قد منع تماماً فصل المواد الصلبة من المستحلبات في كامل مجال قيم pH الوسط أكان حمضياً أو قلوياً. وكذلك لم يكن ممكناً فصل الزيوت في أحواض الترسيب، الأمر الذي أدى إلى صعوبات في قسم التحلل الحيوي؛ وبقيت المواد مبعثرة في الطور المائي، وبذلك كانت الصعوبات مضاعفة، وخاصة عندما كان الماء المعالج يستخدم كمصدر لماء الشرب أو لماء الري في أماكن تلي نقاط التصريف على نهر أو أي مجرى مائي، وبالإضافة إلى ذلك، فإنه للعديد من المنظفات فعلاً مبيداً للمتعضيات النافعة اللازمة لعمليات التنقية والتحلل الحيوي

في حقول المعالجة، لذلك كان لا بد من التخلص من الرغوة التي أضرت كثيراً بالتوازن الحيوي للعديد من الأوساط البيئيّة الطبيعيّة، وما يلحق بذلك من أضرار. وتبين الأبحاث أن المنظفات الشرجبيّة تخرب وتقضي على أعداد كبيرة من البكتريا اللاهوائيّة، بينما لا تؤثر المنظفات غير الشارديّة على هذه الكائنات الحيّة، ولذلك فإن المركبات الأخيرة تعتبر أفضل من وجهة النظر البيئيّة.

الفصل السابع

القشرة الأرضية وكيمياء الأرض

The Geosphere and Geochemistry

7-1- مقدمة

القشرة الأرضية أو الأرض الصلبة، هي الجزء من الأرض الذي يعيش فوقه البشر ومنه يحصلون على معظم غذائهم وخاماتهم ووقودهم. فرغم الاعتقاد القديم بأنه لا يوجد تقريباً حدود للسعة الوقائية تجاه اضطرابات النوع البشري، إلا أنه تبين حالياً أن القشرة الأرضية هي أكثر هشاشة وهي تتأذى بالفعاليات البشرية. فمثلاً، استخراج عدة بلايين الأطنان من خامات الأرض وتبعثرها سنوياً أثناء استخلاص الخامات المختلفة كالفحم الحجري. قد يؤدي إلى زيادة كبيرة في تركيز غاز ثنائي أكسيد الكربون في الغلاف الجوي وبالتالي إلى ارتفاع الحرارة الشامل global heating ("تأثير الدفيئة")، والتي تستطيع التأثير بشكل ملحوظ في أنظمة الهطول المطري محولة مناطق من الأرض منتجة حالياً إلى مناطق صحراوية وهو ما يعرف بظاهرة التصحر. كما يؤدي إنخفاض قيمة pH المطر الحامضي إلى تغيرات حادة في ذوبان الخامات ومعدلات أكسدتها وإرجاعها. نشير هنا إلى أنه في كل عام يكسح التآكل الناتج عن الزراعة المكثفة للأرض كمّيات ضخمة من التربة السطحية للأراضي الزراعية الخصبة. في بعض مناطق الدول الصناعية، أصبحت بعض مناطق القشرة الأرضية مقالب نفايات للمواد الكيميائية السامة. كما أن وجود أكثر من 400 مفاعل نووي تعمل حالياً في مختلف بقاع العالم يحتم علينا ايجاد مواقع محددة وآمنة للتخلص من النفايات النووية. وهكذا أصبح واضحاً للعيان أن الحفاظ على القشرة الأرضية بشكل مناسب للعيش البشري Human habitation هو التحدي الأعظم الذي يواجه البشرية.

يعتبر الطور الفاصل ما بين القشرة الأرضية والغلاف الجوي عند سطح الأرض مهم جداً للبيئة. قد تؤثر على الطقس الفعاليات البشرية على سطح الأرض، وبشكل أكثر مباشرة عبر تغير ارتدادية albedo السطح. تعرّف الارتدادية بأنها النسبة

المئوية للإشعاع الشمسي العَرَضي المنعكس عن سطح الأرض أو الماء. مثلاً، إذا أشعة الشمس 100 وحدة طاقة في الدقيقة إلى الحدود الخارجية للغلاف الجوي، واستقبل سطح الأرض 60 وحدة بالدقيقة بشكل كامل، ينعكس منها نحو الأعلى 30 وحدة، بالتالي الارتدادية هي 50%. إن بعض قيم الارتدادية النموذجية في مختلف مناطق سطح الأرض هي: الغابات دائمة الخضرة 15-57%؛ المناطق الجافة العاصفة 10-15%؛ الصحارى 25-35%؛ مناطق الثلج الحديث 85-90%، الإسفلت 8%. يقارن تحرر الحرارة في بعض المناطق شديدة النمو الناجم عن النشاط البشري anthropogenic (المنتج بشرياً) بالدخل الشمسي solar input.

أحد أهم التأثيرات البشرية على القشرة الأرضية هو تشكل مناطق صحراوية desertification، وذلك بتمليح التربة السطحية واستنزاف مخزون الماء الجوفي، وتقلص الماء السطحي، إضافة إلى التآكل غير الطبيعي والشديد للتربة، إضافة إلى تخريب الغطاء النباتي الطبيعي. ظهرت هذه المشكلة بشكل واضح في بعض مناطق العالم، خصوصاً على الساحل الأفريقي (الشريط الجنوبي للصحراء الكبرى)، حيث زحفت الصحراء جنوباً بسرعة كبيرة خاصة خلال الفترة ما بين عامي 1968 و 1973، مساهمة في المجاعة الأفريقية الكبرى خلال ثمانينات القرن العشرين. كما عانت المناطق القاحلة الواسعة غرب الولايات المتحدة الأمريكية من بعض التصحر، كنتيجة للنشاطات البشرية عبر الاستنزاف العميق خلال فترة نهاية الثمانينات وبداية التسعينات من القرن المنصرم. يتضح مما سبق إلى أن الجزء الأكثر أهمية لنشوء واستمرار الحياة على الأرض هو التربة. إذ إن التربة هي الوسط الذي يحدث فيه نمو النباتات، كما أن حياة كافة المتعضيات الأرضية متعلقة بوجود التربة وبطبيعتها. كما أن إنتاجية التربة تتأثر بالشروط البيئية المحيطة والملوثات.

2-7- طبيعة الأجسام الصلبة في القشرة الأرضية

تقسم الأرض إلى طبقات، تتضمن اللب الداخلي الغني بالحديد الصلب، واللب الخارجي المنصهر، والعباءة mantle، والقشرة crust. تهتم كيمياء البيئة بشكل كبير بالقشرة الحجرية lithosphere، والتي تتكون من العباءة الخارجية والقشرة. القشرة هي

الطبقة الخارجية للأرض التي يمكن أن يصل إليها البشر. وهي رقيقة بشكل كبير مقارنة بقطر الأرض، تتراوح سماكتها ما بين 5km إلى 40km.

تتكون قشرة الأرض الصلبة غالباً من صخور. وتتكون الصخور من الخامات، حيث أن الخام هو مادة صلبة غير عضوية متوضعة طبيعياً تتكون من بنية بلورية داخلية وتركيب كيميائي محددين.

7-2-1- أنواع الخامات

رغم أننا نعرف أكثر من ألفي خامة، فإن حوالي 25 خامة رئيسية هي المشكلة للصخور فقط تشكل أغلب قشرة الأرض. ويمكن فهم طبيعة هذه الخامات بشكل أفضل من معرفة التركيب الكيميائي للقشرة الأرضية.حيث يشكل الأكسجين والسيليكون 49.5% و 25.7% من قشرة الأرض، على التوالي. لذا فإن أغلب الخامات هي سيليكات مثل الكوارتز، SiO_2، أو أورتوكلاس orthoclase، $KAlSi_3O_8$. الترتيب التنازلي لوجود العناصر الأخرى في قشرة الأرض هو: الألمنيوم (7.4%)، الحديد (4.7%)، الكالسيوم (3.6%)، الصوديوم (2.8%)، البوتاسيوم (2.6%)، المغنيزيوم (2.1%)، والباقي (1.6%). يلخص الجدول (7-1) الأنواع الرئيسة من الخامات في قشرة الأرض.

7-2-2- نواتج التبخر

تترسب بعض الأملاح المنحلة من المحاليل المائية ، كنواتج للتبخر تحت شروط الجفاف الخاصة، مثلاً نتيجة لتبخر ماء البحر. أهم نواتج التبخر الشائعة هو الهاليت halite ($NaCl$). أما خامات نواتج التبخر البسيطة الأخرى هي السيلڤيت sylvite (KCl) والتينادريت thenardite (Na_2SO_4) والأنهيدريت anhydrite ($CaSO_4$). وتكون العديد من نواتج التبخر عبارة عن أملاح مميهة، من بينها البيشوفيت bischofite $MgCl_2•6H_2O$ والجبس gypsum $CaSO_4•2H_2O$ والكيسيتريت kieserite $MgSO_4•H_2O$ والإبسوميت epsomite $MgSO_4•7H_2O$. كما يشيع كثيراً وجود أملاح مضاعفة في نواتج التبخر مثل الكارناليت carnallite $KMgCl_3•6H_2O$ والكاينيت kainite $KMgClSO_4•11/4H_2O$ والجلاستريت glaserite $K_3Na(SO_4)_2$

والپوليهاليت polyhalite $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ واللويويت loeweite $Na_{12}Mg_7(SO_4)_{13} \cdot 15H_2O$.

الجدول 7-1 فئات الخامات الرئيسة في قشرة الأرض		
فئة الخامة	أمثلة	الصيغة
سيليكات	كوارتز Quartz	SiO_2
	أوليفين Olivine	$(Mg،Fe)_2SiO_4$
	فلدسبار feldspar بوتاسيومي	$KAlSi_3O_8$
أكاسيد	كوراندم Corundum	Al_2O_3
	مغنتيت Magnetite	Fe_3O_4
كربونات	كالسيت Calcite	$CaCO_3$
	دولوميت Dolomite	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
كبريتيدات	بيريت Pyrite	FeS_2
	جالينا Galena	PbS
كبريتات	الجبس Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
هاليدات	هاليت Halite	$NaCl$
	فلوريت Fluorite	CaF_2
عناصر حرة	النحاس Copper	Cu
	الكبريت Sulfur	S

ترسب نواتج التبخر من ماء البحر أوالماء المالح يتعلق بعدد من العوامل. أكثرهذه العوامل وضوحاً هو تركيز شوارد ناتج التبخر في الماء، وجداء ذوبان أملاح ناتج التبخر. حيث أن وجود شاردة مشتركة يخفض من الذوبان؛ فمثلاً يترسب $CaSO_4$ بشكل أسرع من ماء الملح المحتوي على Na_2SO_4 أكثر مما يحصل من محلول لا يحتوي أي مصدر آخر من شوارد الكبريتات. بينما وجود أملاح أخرى لا تحوي شاردة مشتركة يزيد من الذوبان، نظراً لأنها تخفض معامل الفعالية. كما يؤدي تغير درجة الحرارة إلى اختلافات ملحوظة في الذوبان.

إن توضعات أملاح النترات التي تتشكل في المناطق الحارة والجافة بشكل استثنائي في شمال تشيلي تكون فريدة كيميائياً نظراً للذوبان المرتفع لأملاح النترات المؤكسدة. أما الملح المسيطر، والذي يتم استخراجه من المناجم من أجل محتواه المرتفع من النترات للاستخدام في المتفجرات والأسمدة، هو ملح تشيلي الصخري (Chile saltpeter) $NaNO_3$. يتصادف وجود آثار من الأملاح عالية الأكسدة $CaCrO_4$ و $Ca(ClO_4)_2$ أيضاً في هذه التوضعات، وفي بعض المناطق تحتوي كمية كافية من $Ca(IO_3)_2$ تفيد كمصدر تجاري لليود.

7-2-3- نواتج التصعد البركاني

تتحول عدد من الخامات إلى غازات عند درجات الحرارة المرتفعة لماغما البراكين ويتم حملها بالغازات البركانية. هذا النوع من المواد يتكاثف قرب فوهات البراكين الساكنة وتدعى بالمتصعدات. أكثر المركبات المتصعدة شيوعاً هو الكبريت الحر.كما تتصعد بعض الأكاسيد، وخاصة أكاسيد الحديد والسيليكون. لكن غالبية المركبات المتصعدة تتكون من أملاح الكلوريد والكبريتات. أما الشرجبات فتكون غالباً شرجبات أحادية التكافؤ مثل الأمونيوم والصوديوم والبوتاسيوم؛ أو متعددة التكافؤ مثل المغنيزيوم والكالسيوم والألمنيوم والحديد. كما تعتبر متصعدات الفلوريد والكلوريد مصدراً لغازَي HF و HCl، تنتج هذه الغازات نتيجة تفاعل يحصل عند درجات الحرارة المرتفعة، كما يلي:

$$2H_2O + SiF_4 \rightarrow 4HF + SiO_2$$

7-2-4- الصخور البركانية والترسيبية والمتحولة

تنصهر الصخور والمواد المعدنية في العمق تحت سطح القشرة الأرضية، بتأثير درجات الحرارة المرتفعة، لإنتاج مادة منصهرة تدعى الماغما. وعندما تَبرد هذه الماغما تتصلب لتتكون الصخور البركانية. تتضمن الصخور البركانية الجرانيت granite، والبازلت basalt، والكوارتز quartz SiO_2، والبيروكسين pyroxene $(Mg، Fe)SiO_3$ ، والفلدسبار feldspar $(Ca، Na، K)AlSi_3O_8$، والأوليڤين olivine، $(Mg, Fe)_2SiO_4$، والماغنِتيت magnetite Fe_3O_4. وتجدر الإشارة إلى أن الصخور

البركانية تتشكل في الشروط المرجعة كيميائياً وفي شروط نقص الماء، وذلك عند درجات الحرارة المرتفعة والضغط العالي.أما عندما تصبح الصخور البركانية معرّاة في شروط الرطوبة والأكسدة والحرارة والضغط المنخفضين؛ وهي عكس الشروط التي تشكلت فيها هذه الصخور البركانية ؛ فإنها حالما تتعرى، لأنها تصبح في حالة عدم توازن مع محيطها. وعلى عكس الصخور البركانية الأصلية، نجد بأن الترسبات والصخور الرسوبية تكون مسامية وطرية وفعالة كيميائياً.كما أن الحرارة والضغط تحول الصخور الرسوبية إلى الصخور المتحولة metamorphic rock.

قد تكون الصخور الرسوبية صخوراً حطامية detrital rocks مكونة من الجسيمات الصلبة الناتجة عن حت الصخور البركانية كنتيجة للتجوية ؛ يعتبر الكوارتز أكثر أنواع الصخور مقاومة للتجوية ، حيث يمكن أن يتحول من موقعه الأصلي دون أن يتغير كيميائياً. والنوع الثاني من الصخور الرسوبية عبارة عن صخور مترسبة كيميائياً ، تنتج عن ترسب أو تخثر منتجات التجوية المنحلة أو الغروية. أما النوع الثالث فهي الصخور الرسوبية العضوية التي تحتوي البقايا النباتية والحيوانية الميتة. من بين الأمثلة الهامة عن الصخور الترسبية نذكر الأنواع التالية:

* الحجر الرملي Sandstone الذي ينتج عن الجسيمات بحجم حبة الرمل الناتجة عن الخامات مثل الكوارتز.
* الحجر الخليط Conglomerates المتكون من الجسيمات الأكبر نسبياً ذات القياسات المختلفة.
* الطين الصفحي Shale المتكون من الجسيمات شديدة النعومة الناتجة عن الطمي Silt أو الغضار Clay.
* الحجر الكلسي $CaCO_3$ الناتج عن الترسب الكيميائي أو الحيوي الكيميائي لكربونات الكالسيوم.

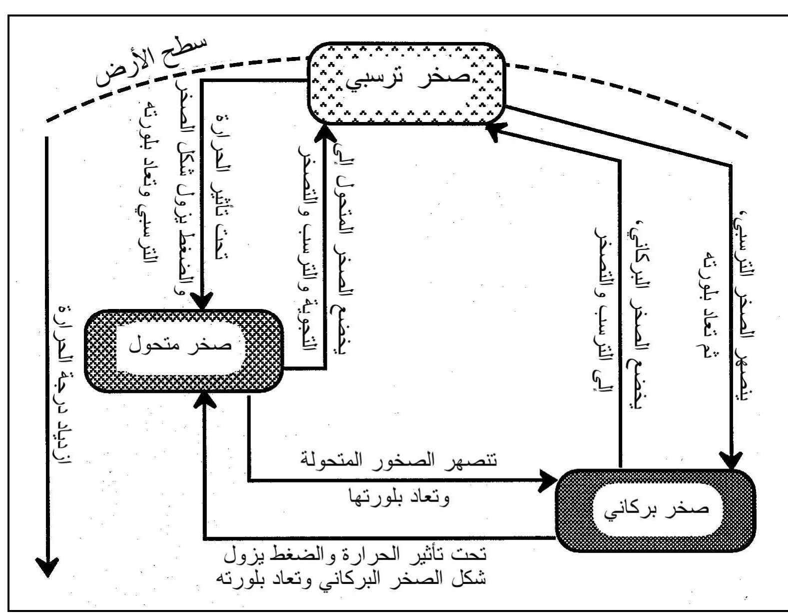
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_{3(s)}$$

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^{-} + h\nu \text{ (algal photosynthesis)} \rightarrow \{CH_2O\}\text{(biomass)} + CaCO_{3(s)} + O_{2(g)}$$

* الصوان Chert ويتكون من بلّورات منمنمة من SiO_2.

7-2-5- دورة الصخور

تشرح دورة الصخور التبادلات والتحولات الداخلية ما بين الصخور البركانية والترسبية والمتحولة. حيث أن أي صخر من الأنواع الثلاثة هذه قد يتغير إلى أي نوع أخر، أو إلى صخر آخر من النوع العام نفسه ضمن دورة الصخور.الشكل (7-1) يوضح دورة تحول الصخور.



الشكل 7-1 دورة الصخور

7-2- 6 - مراحل التجوية

يمكن تصنيف التجوية إلى مراحل مبكرة ومتوسطة ومتقدمة. مرحلة التجوية التي تتعرض لها الصخور الخامية تتعلق بالزمن، وبالشروط الكيميائية، المتضمنة التعرض للهواء وثنائي أكسيد الكربون والماء، إضافة إلى الشروط الفيزيائية كالحرارة والامتزاج بالماء والهواء.

يمكن أن تنجو الخامات الفعالة والقابلة للذوبان مثل الكربونات والجبس والأوليفين والفلدسبار والمواد الغنية بالحديد الثنائي فقط في التجوية المبكرة. تتصف هذه المرحلة بالشروط الجافة وإنخفاض الارتشاح وغياب المواد العضوية ووجود

شروط مرجعة وزمن تعرض محدود. كما يمكن أن ينجو الكوارتز والڤرميكوليت vermiculite والسمسيتيت smectites في المرحلة المتوسطة من التجوية التي تتصف بالاحتفاظ بالسيليكا والصوديوم والبوتاسيوم والمغنيزيوم والكالسيوم والحديد الثنائي. تنتقل هذه المواد في المرحلة المتقدمة من التجوية، والتي تتصف أيضاً بالارتشاح الكثيف بوساطة الماء العذب وإنخفاض قيمة pH الوسط وظهور شروط مؤكسدة (تحول الحديد الثنائي إلى حديد ثلاثي) ووجود هيدروكسيدات ألمنيوم بوليميرية وتشتت السيليكا.

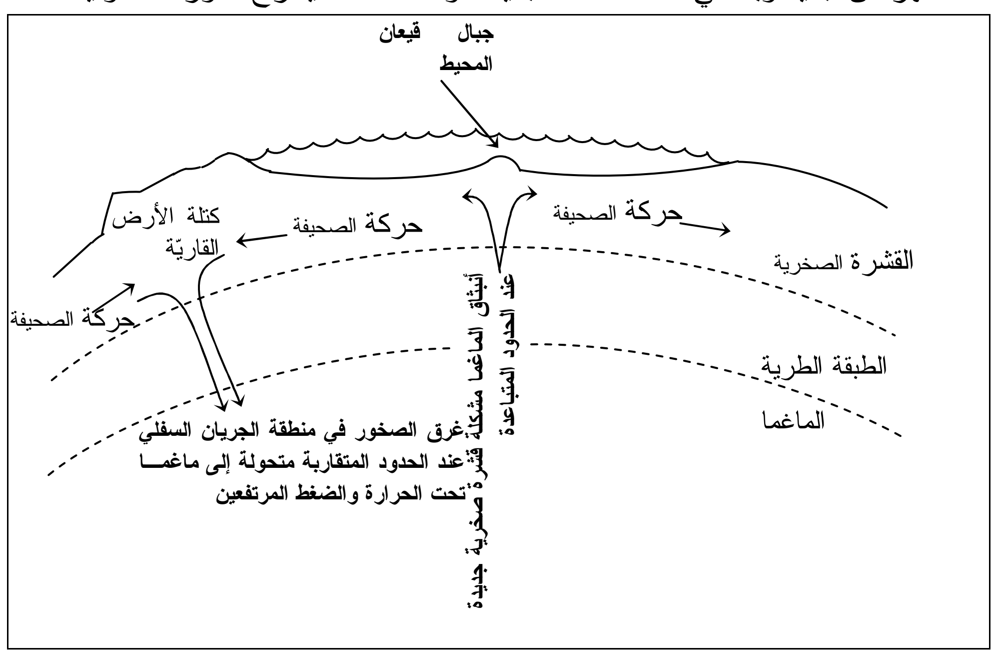
7-3- الشكل الفيزيائي للقشرة الأرضية

المظهر الأكثر تأثيراً في الشكل الفيزيائي للقشرة الأرضية هو شكل وأبعاد الأرض. شكل الأرض البيضوي Ovoid يحدد بالسطح الموافق إلى المستوى المتوسط للبحار والمحيطات ويتواصل كمستويات بحر افتراضية تحت القارّات. هذا الشكل ليس بالكرة المثالية نظراً لتغيرات في تأثير الثقالة ضمن المناطق المختلفة على سطح الأرض.أن عدم المثالية البسيطة في الشكل مهمة في المساعدة على القياس الدقيق لمواقع النقاط على سطح الأرض وفقاً لخطوط الطول والعرض والارتفاع عن سطح البحر. أما الأمر الأكثر أهمية بشكل مباشر للحياة البشرية فهو طبيعة أشكال الأرض والعمليات الحاصلة عليها. تصنف هذه الدراسة على أنها علم التشكل الجغرافي Geomorphology.

7-3-1- الصحائف التكتونية وانزياح القارات

تتمتع القشرة الأرضية بشكل فيزيائي شديد التنوع متغير دوماً. أغلب كتلة المسطحات الأرضية تتكون من قارات ضخمة عديدة تنتشر عبر المحيطات الواسعة. تنتشر سلاسل الجبال الشاهقة عبر القارات، وفي بعض المناطق يكون قعر المحيط في أعماق سحيقة. تذكرنا الزلازل بأن الأرض عبارة جسم حركي حي يتغير باستمرار، وهذه الزلازل تؤدي غالباً إلى دمار كبير وضياع في الأرواح. أما الثورات البركانية فهي تلقي أحياناً كمّيات هائلة من الغازات إلى الغلاف الجوي مسببة تغيرات مؤقتة في المناخ. هناك شواهد مقنعة بأن القارات المنتشرة بشكل واسع، تميل إلى أن تنضم إلى

بعضها وتتحرك تجاه بعضها البعض. مثل التقارب ما بين الشاطئ الغربي لأفريقيا والشاطئ الشرقي لأمريكا الجنوبية. تدعى هذه الظاهرة النامية بانزياح القارات. يعتقد حالياً أنه منذ 200 مليون سنة مضت بأن أغلب كتلة المسطحات الأرضية كانت كلها جزء من قارة ضخمة، تدعى حالياً Gowanda land. ثم تمزقت هذه القارة فيما بعد لتشكل القارات الموجودة حالياً. تعتبر هذه الظواهر جزءاً من الدورة التكتونية، التي هي دورة جيولوجية تشرح كيف تتحرك الصحائف التكتونية بالنسبة لبعضها البعض. حيث تنبثق الماغما لتشكل صخور صلبة جديدة، وتغرق صخور القشرة الصخرية لتنصهر من جديد وبالتالي تشكل ماغما جديدة. والشكل 7-2 يشرح الدورة التكتونية.



الشكل 7-2 مخطط الدورة التكتونية التي فيها تنبثق الماغما صعوداً على طول الحدود التي تتباعد فيها صحيفتان مشكلة قشرة صخرية عند قاع المحيط، وتغرق الصخور عند المناطق المتباعدة لتنصهر متحولة إلى ماغما

7- 4 - أنواع الطين

تمتلك أنواع الطين المنتشرة بشكل واسع أهمية كبيرة في علم التعدين. إضافة إلى ذلك فإن المركبات اللاعضوية، بشكل عام، هي المكون الرئيس لمختلف أنواع الطمي، لأغلب أنواع التربة وهي هامة جداً في الحفاظ على الماء ضمن التربة، وفي تبادل الشرجبات المغذية للنبات. تحتوي كافة أنواع الطمي على السيليكات،

وأغلبها يحوي الألمنيوم والماء. فيزيائياً، تتكون أنواع الطمي من حبيبات دقيقة جداً لها بنية تشبه الصحائف. يعرف الطمي بأنه مجموعة من الخامات الثانوية منمنمة البلورات تتكون من سيليكات الألمنيوم المميهة تتمتع ببنية تشبه الصحائف. يتم تمييز أنواع الطمي عن بعضها البعض بالصيغة الكيميائية العامة وبالبنية البللورية وبالخواص الفيزيائية والكيميائية.

أما الأصناف الرئيسة الثلاثة من أنواع الطمي فهي التالية:

* مونتموريلونيت Montmorillonite $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$.
* إلليت Illite $K_{0-2}Al_4(Si_{8-6}Al_{0-2})O_{20}(OH)_4$.
* كاؤلينيت Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

تحتوي العديد من أنواع الطمي كمّيات من الصوديوم والبوتاسيوم والمغنيزيوم والكالسيوم والحديد، بالإضافة إلى آثار من باقي المعادن. تربط أنواع الطمي الشرجبات مثل Ca^{2+} و Mg^{2+} وK^+ وNa^+ وNH_4^+، مما يمنع هذه الشوارد من الإنتشار في الماء، لكن يتم الحفاظ عليها ضمن التربة كمغذيات للنبات. وبما أن العديد من أنواع الطمي تكون معلقة أصلاً في الماء على شكل جسيمات غروية، فإنها قد ترشح من التربة أو يتم حملها إلى طبقات التربة الأعمق.

وتعتبر خامات الأوليفين Olivine والأوجيت Augite والهورنبلند hornblende وأنواع الفلدسبار Feldspars كلها، هي المواد الأم التي تنتج منها أنواع الطمي المختلفة. مثال ذلك تشكل الكاؤلينيت $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ من صخور الفلدسبار البوتاسيومي $KAlSi_3O_8$:

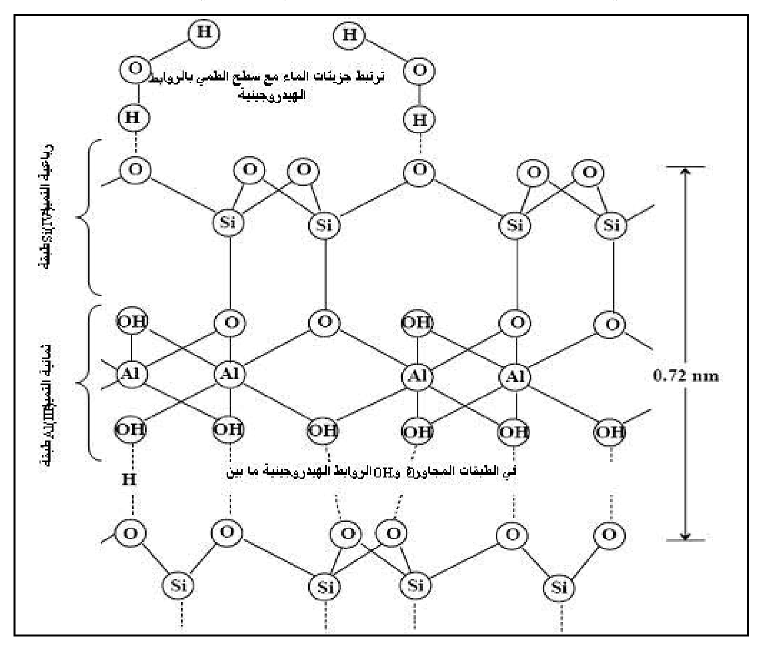
$$2KAlSi_3O_{8(s)} + 2H^+ + 9H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} + 2K^+_{(aq)} + 4H_4SiO_{4(aq)}$$

تتكون البنى الصحفية لأنواع الطمي من صحف أكسيد السيليكون متناوبة مع صحف أكسيد الألمنيوم. تتكون صحف أكسيد السيليكون من بللوات رباعية التميه حيث تتم إحاطة كل ذرة سيليكون بأربعة ذرات أكسجين. فمن بين كل أربعة ذرات أكسجين من بنية رباعي التميه، تتشارك ثلاثة مع ذرات سيليكون أخرى مكوِّنة رباعي تميه آخر. تدعى هذه الصحيفة بصحيفة رباعي التميه. يوجد أكسيد الألمنيوم ضمن صحيفة

ثمانية التميه، وسميت كذلك لأن كل ذرة ألمنيوم تحاط بستة ذرات أكسجين ضمن هيئة ثمانية التميه. يحصل في البنية تشارك لبعض ذرات الأكسجِين ما بين ذرات الألمنيوم وبعضها يتشارك مع بنية رباعية التميه.

بنيوياً، يمكن تصنيف أنواع الطمي إلى أنواع طمي ثنائية الطبقة تتشارك فيها ذرات الأكسجين ما بين صفيحة رباعي التميه وصفيحة ثماني التميه مجاورة، وأنواع طمي ثلاثية الطبقة تتشارك فيها ذرات أكسجِين صفيحة ثماني التميه مع صفيحتي رباعي تميه تقعان على وجهيها. تدعى هذه الطبقات المكونة إما من طبقتين أو من ثلاث طبقات بواحدة الطبقات. يبلغ ثخن الطبقة الواحدة للطمي من النوع ثنائي الصفيحة حوالي 0.7nm، على حين يزيد ثخن واحدة الطبقات من النوع الطمي ثلاثي الصفيحة حوالي 0.9nm. تم تمثيل بنية نوع الطمي ثنائي الصفيحة كاؤلينيتية في الشكل (3-7).

بعض أنواع الطمي وخصوصاً مونتموريلونيت، قد تمتص كمّيات كبيرة من الماء ما بين واحدتي طبقة، وتترافق العملية بانتفاخ الطمي.



الشكل 7-3 تمثيل لبنية الكاؤولينيت، (طمي ثنائي الصفحة).

تكتسب خامات الطمي شحنة سالبة بالاستبدال الشاردي، وذلك عندما يتم استبدال شوارد Si(IV) و Al(III) بالشوارد المعدنية ذات الحجم نفسه لكن بشحنة أصغر. لحدوث التعادل في الشحنة يجب أن يتم تعويض هذه الشحنة السالبة باتحاد الشرجبات مع سطوح طبقة الطمي. فقد تكون شرجبات كبيرة الحجم نسبياً، مثل K^+ أو Na^+ أو NH_4^+. تدعى هذه الشرجبات بالشرجبات القابلة للتبادل وهي تستطيع التبادل مع الشرجبات الأخرى في الماء. يعبر عن كمية الشرجبات المتبادلة بواحدة ميللي مكافئ (للشرجبات أحادية التكافؤ) لكل 100g من الطمي الجاف، وتدعى سعة التبادل الشرجبي CEC للطمي وهي مقدار هام تتصف به المعلقات والترسبات التي تملك قابلية التبادل الشرجبي .

7-5- كيمياء الأرض

تتعامل كيمياء الأرض مع الأجسام الكيميائية والتفاعلات والعمليات في القشرة الأرضية وأفعالها المتبادلة مع الغلاف الجوي والغلاف المائي.إن أحد فروع علم كيمياء الأرض ، الذي يبحث في الأفعال المتبادلة المعقدة ما بين الأنظمة الصخرية والمائية والهوائية والحياتية، والذي يقيس التوصيفات الكيميائية لبيئة السطح، يدعى كيمياء الأرض البيئية.

7-5-1- المظاهر الفيزيائية للتجوية

تميل الصخور للتجوية بشكل أسرع عند حصول تغيرات واضحة في الشروط الفيزيائية التي تتعرض لها هذه الصخور، مثل تتالي التجمد والذوبان، وتتالي فترات الرطوبة والجفاف الشديد. إضافة إلى العوامل الميكانيكية الأخرى مثل انتفاخ وتقلص الخامات نتيجة امتصاص الماء ومجه، وهو ما يحدث تماماً عند نمو الجذور ضمن شقوق الصخور. كما تؤثر الحرارة في هذه العملية بشكل واضح، حيث تزداد سرعة التجوية الكيميائية كلما ارتفعت درجة الحرارة.

7-5-2- التجوية الكيميائية

يمكن تفسير التجوية كظاهرة كيميائية ، باعتبارها نتيجة لميل منظومات الصخور والماء والخامات إلى التوازن. يحدث هذا وفقاً للآليات الكيميائية المختلفة ما بين الذوبان والترسب، وتفاعلات التعديل والتعقيد والحلمهة والأكسدة والإرجاع.

تحدث التجوية بشكل شديد البطء في الأوساط الجافة، لكن سرعتها تتضاعف عدة مرات بوجود الماء. فالماء نفسه يعتبر مادة فعالة كيميائياً في التجوية. كما يحمل الماء عدة مواد تجوية ضمن محلوله ، كالتي تنتقل إلى المواقع الفعالة كيميائياً ضمن الخامات الصخرية. يلامس الماء سطوح الخامات ويتغلغل فيها على المستوى الجزيئي والشاردي. من أوضح مركبات التجوية CO_2 و O_2 والحموض العضوية (بما فيها حمضي الهيوميك والفولفيك، والحموض الكبريتية ($SO_{2(aq)}$ و H_2SO_4) والحموض الآزوتية (HNO_3 و HNO_2). يزود الماء الوسط بشوارد H^+ اللازمة للغازات المشكلة للحموض لتعمل عمل الحموض كما يتضح مما يلي:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HSO_3^-$$

من المعلوم أن ماء المطر لا يحوي أي مركبات معدنية منحلة. و يكون عادة ضعيف الحموضة ، نتيجة ذوبان غاز ثنائي أكسيد الكربون، أو يمتلك حموضة أعلى نتيجة وجود مكونات المطر الحامضي. وبالتالي فإنه نتيجة لحموضته البسيطة وافتقاره للقلوية ولأملاح الكالسيوم المنحلة، فإن ماء المطر يكون فعالاً كيميائياً تجاه بعض أنواع المواد الخامية، والتي تتكسر بعمليات التجوية الكيميائية. إذن بسبب عملية التجوية الحاصلة للصخور، نجد أن ماء النهر يحوي تركيزاً أعلى من الأملاح المنحلة مقارنة بماء المطر.

يمكن تقسيم العمليات التي تشكل التجوية الكيميائية إلى الأصناف الرئيسة التالية:

* **الاسترطاب والجفاف**، مثلاً:

$$CaSO_{4(s)} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \bullet 2H_2O_{(s)}$$
$$2Fe(OH)_3 \bullet xH_2O_{(s)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} + (3+2x)H_2O$$

* **الإنحلال والتشرد،** مثلاً:

$$CaSO_4 \bullet 2H_2O_{(s)}\ (water) \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 2H_2O$$

* **الأكسدة،** مثلاً تلك التي تحدث لدى ذوبان البيريت:

$$4FeS_{2(s)} + 15O_{2(g)} + (8+2x)H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 \bullet xH_2O + 8SO_4^{2-}_{(aq)} + 16H^+_{(aq)}$$

أو كما في المثال التالي حيث تذوب خامات الحديد (II) يليها أكسدة الحديد (II) إلى الحديد (III):

$$Fe_2SiO_{4(s)} + 4CO_{2(aq)} + 4H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4$$

$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} + 8CO_2 + 4H_2O$$

يشار هنا إلى أن الحديد والمنغنيز والكبريت هي العناصر الرئيسة التي تخضع للأكسدة كجزء من عملية التجوية.

* **التشرد مع الحلمهة:** كما يحدث لدى حلمهة شوارد الكربونات عندما تنحل الخامات الكربوناتية:

$$CaCO_{3(s)} + H_2O \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

كما أن الحلمهة هي الوسيلة الأساسية التي تحدث فيها تجوية السيليكات كما يتضح من تفاعل الفورستريت forsterite:

$$Mg_2SiO_{4(s)} + 4CO_2 + 4H_2O \rightarrow 2Mg^{2+} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4$$

أما تجوية السيليكات فهي تنتج مركبات سيليكون منحلة مثل H_4SiO_4، إضافة إلى خامات تحوي سيلكونات صلبة غير منحلة (خامات الطمي).

* **الحلمهة الحمضية:** وهي تؤدي إلى ذوبان كمّيات ملحوظة من $CaCO_3$ و $CaCO_3 \bullet MgCO_3$ بوجود ماء غني بغاز CO_2:

$$CaCO_{3(s)} + H_2O + CO_{2(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-_{(aq)}$$

* **تشكل المعقدات:** مثال ذلك تفاعل شوارد الحماضات $C_2O_4^{2-}$ مع الألمنيوم في الموسكوفيت muscovite $K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}(OH)_4$:

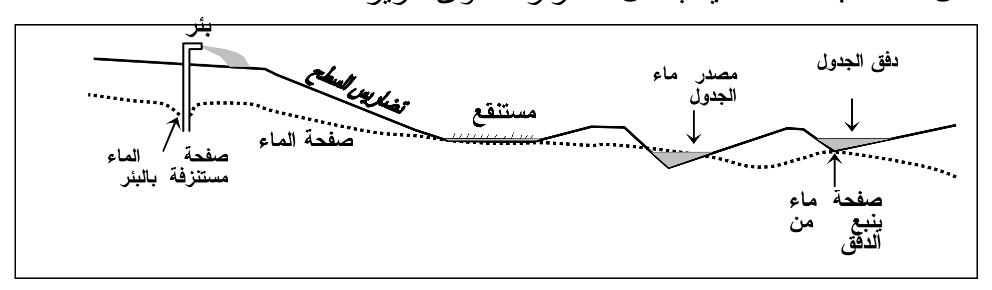
$$K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}(OH)_{4(s)} + 6C_2O_4{}^{2-}{}_{(aq)} + 20H^+ \rightarrow 6AlC_2O_4{}^{+}{}_{(aq)} + 6Si(OH)_4 + 2K^+$$

ومن الطبيعي أن تكون التفاعلات الحاصلة هي التي تحدد بشكل كبير نــوع وتركيــز المواد المنحلة في الماء السطحي والماء الجوفي. كما أن الحلمهة الحمضية هي العملية المسيطرة على تحرير العناصر مثل Na^+ و K^+ وCa^{2+} من الخامات السيليكاتية.

6-7- الماء الجوفي في القشرة الأرضية

يعد الماء الجوفي بحد ذاته مصدر حيوي لأنه يلعب دوراً حاسماً في العمليات الكيميائية الأرضية. مثل تشكيل الخامات الثانوية. تتعلق طبيعة ونوعية وحركة الماء الجوفي بشكل كبير بصفات الصخر الذي يحمل هذا الماء. فيزيائياً، تعتبر مسامية الصخر أهم هذه الصفات، وهي التي تحدد نسبة حجم الصخر الكافي ليحتوي الماء. أما الصفة الثانية الهامة فهي النفوذية، التي تعلل سهولة تدفق الماء عبر الصخر. تترافق النفوذية المرتفعة عادة مع مسامية مرتفعة.على الرغم من ذلك، يميل الطمي لأن يتصف بالنفوذية المنخفضة حتى ولو امتلأت نسبة كبيرة من حجمه بالماء. ينشأ أغلب الماء الجوفي من هطول الماء عبر الغلاف الجوي على شكل مطر أوثلج. إذا لم يضيع الماء من هذا المصدر بالتبخر أو النتح أو بالجريان ضمن الجدول، فإنه قد يرشح ضمن الأرض. هناك كمّيات أولية من الماء الناجمة عن التجمع ضمن التربة الجافة يتم حملها بشكل محكم على شكل طبقة رقيقة متوضعة على السطوح وفي المسامات المنمنمة في جسيمات التربة ضمن حزام رطوبة التربة.أما في السويات المتوسطة، فتتغطى جسيمات التربة بطبقات رقيقة من الماء، لكن يظل الهواء موجوداً ضمن الفراغات الضخمة في التربة. تدعى هذه المنطقة التي يتم فيها حمل الماء بهذا الشكل بالمنطقة غير المشبعة أو منطقة التهوية. في عمق أدنى بوجود كمّيات كافية من الماء، تمتلئ كل الفراغات بالماء لتنتج منطقة الإشباع، وهي السوية الأعلى من سرير الماء. إن توضع سرير الماء يعتبر أمراً حاسماً في تعليل تدفق الآبار والينابيع والتنبؤ بوضعها ،إضافة إلى تحديد مستويات الجداول والبحيرات(الشكل 7-4). كما أنه عامل هام في قياس مقدار الكيميائيات الضارة والملوثة في باطن الأرض والتي نقلت بالماء. يمكن رسم سرير الماء من ملاحظة سوية الماء في الآبار، والتي هي بشكل جوهري مساوية لما

فوق المنطقة المشبعة. تكون سوية سرير الماء متفاوتة العمق عموماً، لكنها تميل لأن تتبع التضاريس العامة لجغرافية السطح. وهي تتغير أيضاً مع الاختلافات في قابلية النفوذية ورشح الماء. يقع سرير الماء عند سطح سوية حدود المستنقعات وبشكل متكرر فوق مستوى تلاقي البحيرات والجداول. قد تتم المحافظة على مستوى الماء في مثل هذه التجمعات المائية بفضل استقرار مستوى سرير الماء.



الشكل 7- 4 سرير الماء ومؤثرات تضاريس السطح عليه.

يعتبر تدفق الماء الجوفي عامل هام في تحديد إمكانية الوصول إلى الماء الذي ينقل الملوثات من مواقع النفايات تحت الأرض. تكون أجزاء مختلفة من جسم الماء الجوفي على اتصال مستطرق، بالتالي فإن أي تغير في الضغط عند نقطة ما سيؤدي إلى التأثير في الضغط والمستوى عند نقطة أخرى. فمثلاً عند حدوث الرشح من هطول مطري محلي شديد قد يؤثر في سرير الماء عند نقطة بعيدة عن موقع هذا الرشح. مما تقدم نستنتج أن تدفق الماء الجوفي ينتج عن الميل الطبيعي لسرير الماء لكي يتخذ سويات متساوية نتيجة فعل الجاذبية الأرضية.

يتأثر دفق الماء الجوفي بشدة بنفوذية الصخر. يكون الصخر المسامي أو المتصدع كثيراً ذو نفوذية pervious مرتفعة، مما يعني أن الماء يمكن أن يتسرب خلال الثقوب والصدوع والمسام عبر هذا الصخر. ونظراً لأن الماء يمكن استخلاصه من مثل هذا التشكيل، لذا يدعى الباجس Aquifer. أما في الحالة المعاكسة نجد ما يسمى الصفوان Aquiclude وهو تشكيل صخري غير نفوذ ولا يعاني من التصدع فهو بذلك لا يستطيع إعطاء ماء جوفي. الصخر غير النفوذ في المنطقة غير المشبعة قد يحفظ الماء من الرشح من السطح ليعطي سرير ماء جاثم Perched water table والذي يقع

فوق سرير الماء الرئيسي ومنه قد يمكن استخلاص الماء. رغم ذلك، فإن كمية الماء الممكن استخلاصها من مثل هذا التكوين محدودة، ويكون هذا الماء عرضة للتلوث.

7-7- آبار الماء

يستنزف أغلب الماء الجوفي عبر آبار الماء والتي تحفر ضمن المنطقة المشبعة. لذلك نجد أن استخدام أو تحديداً سوء استخدام الماء من هذه المصادر يملك عدداً من التعقيدات البيئية. فمثلاً في الولايات المتحدة يتم استخدام حوالي ثلثي الماء الجوفي المبزول في الري، بينما تستخدم كمّيات أقل من الماء الجوفي في المجالات الصناعية والبلدية. حالما يسحب الماء، ينخفض مستوى سرير الماء بجوار النبع. هذا الانخفاض في مستوى الماء يخلق منطقة تخلخل. ففي الحالات القصوى يتم استنزاف الماء الجوفي وقد ينخفض مستوى سطح الأرض (وهو أحد أسباب أن البندقية في إيطاليا مرشحة للغرق بشكل كبير حالياً).

كما قد ينتج الخفض الشديد لمستوى سرير الماء حدوث رشح للملوثات من منابعها مثل الخزانات العفنة ومواقع المخلفات البلدية ومقالب النفايات الخطرة.

وعندما يوجد الحديد (II) أو المنغنيز (II) في الماء الجوفي، فإن التعرض للهواء عند جدران البئر يمكن أن يؤدي إلى تشكل ترسبات من أكاسيد الحديد (III) أو المنغنيز (IV) غير الذوابة الناتجة عن عمليات الوساطة البكتيرية:

$$4Fe^{2+}_{(aq)} + O_{2(aq)} + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^+$$

$$2Mn^{2+}_{(aq)} + O_{2(aq)} + (2x+2)H_2O \rightarrow 2MnO_2 \cdot xH_2O_{(s)} + 4H^+$$

تتجمع هذه الترسبات فوق خط السطوح التي يتدفق منها الماء إلى البئر ، مع تغطية بحيث تكون غير نفوذة للماء نسبياً. حيث تملأ هذه الترسبات (التوضعات الرسوبية) الفراغات بحيث تمنع الماء من الدخول إلى البئر. وبالنتيجة نجد أن هذه الترسبات تعيق بشكل مريع تدفق الماء إلى البئر من الباجسات المحملة بالماء. وهو ما يسبب المشاكل الرئيسة في شح مياه الآبار كمصدر للتزود بالماء. ولحل هذه المشكلة قد يتطلب الأمر إجراء تنظيف كيميائي أو ميكانيكي، أو حفر آبار جديدة. أو حتى البحث عن مصادر ماء جديدة.

7- 8 - الجوانب البيئية للقشرة الأرضية

رغم أن كوكب الأرض تعرض في الحقيقة لتغيرات واضطرابات مختلفة، فإن التغيرات الحاصلة على الأرض لا تكون ملموسة في مقياس عمر البشر. فمن المعروف أن القارات بعدما تشكلت تشظت إلى أجزاء، وتحركت باتجاهات متباعدة. فقد اندفعت التشكلات الصخرية الناتجة عن المحيطات القديمة ضمن الأرض القارية وظهرت كتل ضخمة من الصخور البركانية حيث لم يعرف حالياً في مكانها عن وجود فعالية بركانية. في أيامنا تحرر أحشاء الأرض الغاضبة قوى مهولة تدفع بالصخور المنصهرة إلى السطح وتحرك القارات بشكل مستمر كنتيجة للفعالية البركانية. وبفعل الزلازل الناتجة عن تحرك الكتل الأرضية العظيمة بالنسبة لبعضها البعض، يتغير وجه الأرض بشكل مستمر على شكل سلاسل جبلية جديدة تتشكل وأخرى قديمة تغور.

نجحت الجهود البشرية إلى حد ما في تخفيف بعض الأضرار الرئيسة الناجمة عن الظواهر الطبيعية للقشرة الأرضية، رغم أن مثل هذه المحاولات غالباً ما تؤدي إلى عواقب ضارة غير مرئية، لا تظهر نتائجها إلا بعد عدد كبير من السنين من بدء تطبيقها. فقد تعلم البشر أن يعملوا مع وعكس وحول عمليات وظواهر الأرض الطبيعية ليستثمروا خامات الأرض، وليجعلوا هذه العمليات والظواهر تعمل لصالح الجنس البشري. وبالتالي سيتعلق بقاء الحضارة الحديثة، وبالطبع الجنس البشري، على مدى الذكاء والحكمة في التعامل البشري مع الأرض. إذن يجب على البشر أن يمتلكوا فهماً عميقاً لبيئة القشرة الأرضية ولطبيعة تحولاتها.

إن الإدراك الصحيح لكيفية تعامل البشر مع القشرة الأرضية هو تطبيقات الهندسة في الجيولوجيا. حيث تأخذ الهندسة الجيولوجية في حسبانها الصفات الجيولوجية للتربة والصخور أثناء تصميم المباني والسدود والطرق السريعة وغيرها من المنشآت، بحيث تكون متوافقة مع الطبقات الجيولوجية حيث سيتم انشاؤها. كما يجب أن تأخذ الهندسة الجيولوجية في حسبانها عدد كبير من العوامل الجيولوجية، تتضمن صفات ونوعية الصخور وتماسكها و وجود أي تصدع، وقابلية هذه الصخور لحدوث انزلاق، أو الشك في أن تغور، والاحتمال القوي لحصول تآكل. وبالتالي فإن تطبيق الهندسة الجيولوجية عند التخطيط لاستخدام الأرض، موضوع يجب أخذه في الحسبان.

7-8-1- الأخطار الطبيعية

تبدي الأرض تشكيلة من الأخطار الطبيعية تجاه المخلوقات التي تقطن فوقها. بعضها ناتج عن العمليات الداخلية التي تنشأ عن حركة الكتل الأرضية بالنسبة لبعضها البعض ومن الحرارة ومن انبثاقات الصخر الملتهب مما تحت السطح. الأخطار الأكثر شيوعاً هي الزلازل والبراكين. رغم أن العمليات الداخلية تميل نحو إجبار المادة للتحرك نحو الأعلى، وغالباً مع تأثيرات مؤذية، لكن العمليات السطحية هي تلك التي تنتج عموماً عن ميل المادة للوصول إلى المستويات السفلى. مثل هذه العمليات تتضمن التآكل وانزلاق الأرض والانهيارات الثلجية والانهيارات الطينية وغور الأرض.

ينتج عدد من الأضرار الطبيعية عن الأفعال المتبادلة والتنازع ما بين الأرض الصلبة والماء الصلب والسائل. ربما الأكثر وضوحاً من هذه الأخطار هي الناتجة عن السيول عندما يهطل كثير من الماء ويصل إلى سويات منخفضة عبر تدفق الجداول. يمكن أن تساعد الريح الماء لزيادة التأثيرات المهلكة، مثل تآكل الشاطئ وتهدم عقارات جبهة الشاطئ الناتج عن الرياح التي تدفع أمامها ماء البحر. يملك الجليد أيضاً تأثيرات رئيسة على الأرض الصلبة. تتضمن شواهد مثل هذه التأثيرات لأزمنة العصر الجليدي الترسبات الركامية الجليدية المهولة المتبقية لتخبرنا عن الكتل الجليدية الذائبة والانزلاقات التي نُحتت نتيجة تقدم الصحائف الجليدية.

7-8-2- الأخطار التي يولدها البشر

كل جهود ضبط وإعادة تشكيل القشرة الأرضية وفقاً للمتطلبات البشرية في الغالب ما تكون محطمة للقشرة الأرضية وخطرة على الحياة البشرية والوجود المعافى. قد تفاقم مثل هذه الجهود من ظواهر التخريب الطبيعية. المثال الرئيس لهذا الفعل المتبادل يحدث عندما تصرف الجهود لضبط تدفق الأنهار بتسويتها وبناء السدود. النتائج الأولية يمكن أن تكون مخادعة من حيث أن نتائج تعديل الجدول الذي يتدفق بشكل هادئ ويبقى ضمن حدوده التي فرضها البشر قد تظهر بعد عقود. لكن أخيراً، قوى الطبيعة تقهر الجهود البشرية لضبطها، مثل عندما يكسر سيلاً عارماً السدود.

الفصل الثامن

كيمياء التربة

Soil Chemistry

8-1- التربة والزراعة

ترتبط التربة والممارسات الزراعية ارتباطاً وثيقاً بالبيئة، حيث يمكن أن تؤثر زراعة الأراضي والممارسات الزراعية على كلٍ من الغلاف الجوي والمسطحات المائية.

من حيث المبدأ تعرف الزراعة بأنها إنتاج الغذاء عن طريق زراعة المحاصيل وتربية المواشي، لتأمين الضروريات الأساسية للإنسانية.

يمكن أن تؤثر الزراعة على البيئة أكثر مما تؤثر باقي الصناعات الأخرى، كما أنها بالتأكيد ضرورة أساسية لاستمرار الأعداد الضخمة من الجنس البشري.

تتسم المظاهر الزراعية باحتمالات هائلة للضرر البيئي مثل إزالة الغطاء النباتي الأصلي أو دمار الحياة البرية أو التلوث بالمبيدات الحشرية. بالتالي فإنه لضمان بقاء الإنسان على الأرض يجب تعديل الممارسات الزراعية لتصبح صديقة للبيئة قدر الإمكان. من جهة أخرى فإن نمو هذه المحاصيل يؤدي لإزالة غاز ثاني أوكسيد الكربون المنطلق من البيوت الزجاجية، وتُزيد مصادر محتملة من المواد القابلة للتجديد للطاقة والتي يمكن أن تشكل بديل للوقود ومشتقات النفط.

يمكن تقسيم الزراعة إلى القسمين التاليين:

آ ــ زراعة المحاصيل.

ب ــ الإنتاج الحيواني.

نحصل من القسم الأول على الحبوب (كالقمح والشعير والذرة والرز)، علف حيواني (قش)، فاكهة وخضار، محاصيل خاصة كقصب السكر والشوندر والشاي والقطن وغيرها.

ونحصل من القسم الثاني على المواشي والدواجن والتي نحصل منها على اللحوم والألبأن ومشتقاتها والبيض والصوف والجلود وغيرها، بالإضافة لتربية الأسماك وتربية النحل.

استخدمت الزراعة المعتمدة على النباتات المحلية، بالاعتماد على النباتات البرية الأصلية. حيث اختار المزارعون الأوائل بشكل عفوي أصناف النباتات ذات الخواص المرغوبة لإنتاج الغذاء. أدى هذا إلى تطور جذري وسريع، على الرغم من أن النباتات المزروعة بالكاد كانت تتشابه مع النباتات البرية، لم تُطور زراعة الأصناف النباتية على أسس الوراثة العلمية إلا حديثاً. حيث أن إحدى الأهداف الرئيسة لهذا النوع من الزراعة هو زيادة المردود. وكمثال على هذا الاختيار الناجح، زراعة الرز القصير والذي ينمو بشكل أسرع من باقي الأصناف، ويعتبر الرز المسؤول الرئيس عن (الثورة الخضراء) عام 1950. كما يمكن أن ترتفع عائدات المحاصيل بانتقاء الأنواع المقاومة للحشرات والجفاف، وفي بعض الأحيان يكون الهدف زيادة القيمة الغذائية، كإنتاج الذرة الغنية باللايسين، وهو أحد الحموض الأمينية الضرورية لتغذية الإنسان. ازدادت عملية التهجين لزيادة المردود وإنتاج أنواع تملك خواص مرغوبة، عدد كبير من المحاصيل المهمة أنتجت عن طريق التهجين المتصالب لسلالات مختلفة وطبيعية حيث يؤدي هذا التهجين لإعطاء سلالات جديدة ومختلفة عن السلالات الأصلية، وعادة ما تُعتمد السلالة الجديدة التي تُعطي مردودًا أعلى من السلالات الأصلية.

تعد الذرة الصفراء إحدى المزروعات الأسهل للتهجين ويعود السبب إلى الفصل الطبيعي في توضع الأزهار المؤنثة والمذكرة، كما أن هناك عدة عوامل أخرى متعددة مشتركة في إنتاج المحصول، أولاً: الطقس وهو عامل أساسي. ثانياً: الماء حيث يمكن أن يكون هناك نقص دائم للمياه في بعض البلدان والتي غالباً ما تعتمد على الري، وفي هذه الحالة يمكن تطوير أسلوب ري آلي وصديق للبيئة بحيث تقدر كمية المياه المطلوبة دون هدر للفائض منها.

ثالثاً: استخدام المخصبات الكيميائية والتي تساهم بشكل واسع في زيادة المردود. أخيراً الاستخدام المُرَشّد للمبيدات الحشرية، بالإضافة لمبيدات الأعشاب والمبيدات الفطرية والتي تؤدي إلى انقاص الخسائر في المردود.

يشار هنا إلى أن مبيدات الأعشاب تملك فائدة بيئية، حيث إنها تنقص من حاجة التربة إلى الفلاحة الآلية.

تقدم المحاصيل السعرات الحرارية اللازمة للإنسان بالإضافة إلى أن بعضها يشكل علفاً للحيوانات ومنها الحبوب كالرز والقمح لصناعة الخبز والذرة وكذلك الشعير والشوفان وما شابه، بالإضافة إلى الخضار التي تؤكل مباشرة.

تملك تربية الحيونات المختلفة تأثيرات هامة على البيئة، فمثلاً في هولندا سببت صناعة لحم الخنزير والبقر ضرراً كبيراً حيث شكلت تجمعاً كبيراً من النفايات أدت لحدوث تلوث مائي في الشمال الشرقي لتلك البلاد.

كما أنه تم إزالة مساحات واسعة من الغابات الطبيعية وحولت أراضيها إلى مراعٍ للمواشي، فمن أجل الحصول على وزن واحد من لحم الأبقار يستهلك أربع أوزان من المياه ومثلها من الغذاء، ونفس الأمر عند إنتاج لحوم الدجاج. والسمة الهامة وبسبب النظام الهضمي الخاص للحيوانات المجترة ، والحاوي على بكتيريا لاهوائية ، هي انطلاق غاز الميتان مع ثاني أوكسيد الكربون من الأنبوب الهضمي، على كل حال يؤدي النظام الهضمي الخاص بالحيوانات المجترة إلى تحويل السيللوز غير الصالح للغذاء إلى غذاء بالنسبة لهذه الحيوانات.

2-8- المبيدات والزراعة

تعتبر المبيدات وخصوصاً مبيدات الحشرات ومبيدات الأعشاب عنصر مكمل حديث للإنتاج الزراعي، حيث اعتمدت المبيدات الحشرية عام 1947 في أمريكا من قبل منظمة المبيدات الزراعية الأمريكية، حيث استخدمت حتى عام 1972 على مساحات 220 مليون هكتار من المحاصيل الأساسية، بالإضافة إلى 8 مليون هكتار استخدمت فيها المبيدات على نباتات منزلية، لكن في عام 1958 ظهرت إشكالية كبيرة في استخدام هذه المبيدات حيث لوحظ أن تعرض حيوانات التجربة لكمية كبيرة من هذه

المبيدات أدى إلى إصابتها بأورام خبيثة الأمر الذي قد يحدث مع الإنسان، ويفسر ذلك بأن هذه المواد الكيميائية تؤدي إلى تلف في الأنسجة الحية وهذا يتطلب نمو خلايا لإصلاح التلف، إن النمو السريع لهذه الخلايا قد يؤدي إلى تحولها إلى خلايا سرطانية.

تجدر الإشارة هنا إلى تطور مثير للاهتمام ، ظهر أواخر عام 1990 بما يتعلق بالمبيدات الحشرية، حيث ابتكرت شركة Monsanto محاصيل مقاومة لمبيد حشري معين.

3-8- التربة

التربة: عبارة عن طبقات رقيقة من الفلزات ومركباتها المختلفة المتأثرة بالعوامل الجوية مترافقة مع المركبات العضوية والتي عليها تنمو النباتات. تعتبر التربة هي العنصر الأهم بالنسبة للإنسان والكائنات الحية من بين طبقات الأرض المتعددة. فعلى الرغم من أن التربة تشكل طبقة رقيقة مقارنة بقطر الأرض الكلي، فهي الوسط الملائم لإنتاج الغذاء الأكثر طلباً. فالتربة الجيدة تعطي بوجود مناخ ملائم، غذاء جيد، وهذا بدوره يشكل ثروة.

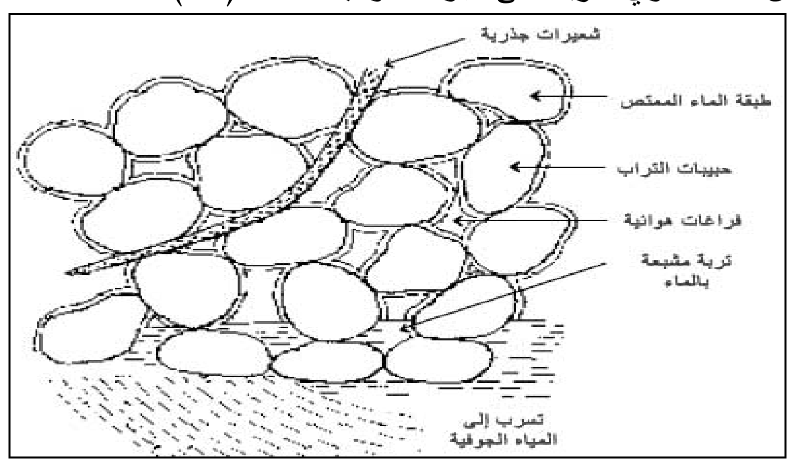
بالإضافة لذلك تعمل التربة دور المستقبل لعدد كبير من الملوثات، مثل ملوثات محطة توليد الكهرباء، والمخصبات الزراعية والمبيدات وغيرها. غالباً ما ينتقل هذا التلوث من الماء والهواء، حيث تشكل التربة مفتاحاً هاماً في الدورة البيئية الكيميائية.

تشكلت التربة من التفاعل الجيولوجي الحيوي المائي للصخور مع العوامل الجوية، وهي عبارة عن طبقات مسامية مرتبة بشكل متجاور أفقياً، حيث يترشح من خلالها الماء إلى الطبقات الكتيمة الموجودة أسفلها. كما أن العمليات الحيوية التي تحدث في التربة تضمن تحلل الكتلة العضوية، فالتربة تشكل نظاماً مفتوحاً يسمح للتبادل المستمر للمادة والطاقة بين المحيط الجوي والمائي والحيوي.

4-8- الطبيعة وتركيب التربة

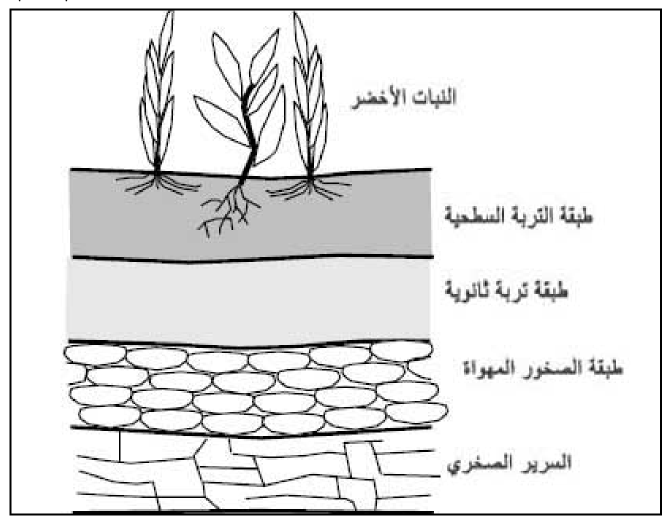
التربة خليط متغير من الفلزات والمواد العضوية والماء قادرة على دعم حياة النباتات على سطح الأرض. لذلك فالتربة تعتبر الناتج النهائي لعوامل كيميائية وفيزيائية وحيوية للصخور مع العوامل الجوية، لينتج طبقات طينية غنية بالمعادن، أما

المكونات العضوية فنتجت عن تحلل كتل النباتات العضوية على مراحل. كما تحتوي التربة على الكثير من الكائنات الحية كالبكتيريا والفطور وبعض الحيوانات كدودة الأرض، كما تحتوي التربة على فجوات هوائية الشكل (8-1).



الشكل (8-1) مخطط توضيحي لتوزع التربة والماء والهواء

تتكون التربة المثالية من 5% مواد عضوية و95% مواد لا عضوية، بعض أنواع التربة الناتجة عن نسيج نباتي نصف متفحم (الخُث) يمكن أن تحتوي أكثر من 95% مواد عضوية، إلا أن أغلب أنواع التربة تحتوي أقل من 1% مواد عضوية، تُعرض نماذج التربة على شكل طبقات متميزة بازدياد العمق الشكل (8-2).



الشكل (8-2) مقطع عمودي لطبقات التربة الأفقية

تتشكل الطبقات الأفقية (horizons) للتربة نتيجة للتفاعلات المعقدة الحاصلة أثناء التعرض للعوامل الجوية. حيث تنتقل المواد الصلبة القابلة للإنحلال والمكونات الطينية مع مياه الأمطار، بالإضافة إلى البكتريا المسببة للإنحلال البكتيري للكتلة العضوية النباتية المتبقية، ومركبات ضعيفة الحموضة ناتجة عن غاز ثاني أكسيد الكربون أو حموض عضوية أخرى. تنتقل كل هذه المكونات مع مياه الأمطار المترشحة من خلال التربة إلى الطبقات الأعمق حيث تتفاعل مع الصلصال (clays) والمكونات الأخرى للتربة، وبهذا تتغير خواص هذه المكونات.

لاتتجاوز سماكة الطبقة العليا من التربة النموذجية المتر الواحد ، والتي تعرف بالأفق A أو التربة العليا، وهي الطبقة الأكثر فعالية حيوية، وهي تحتوي مكونات عضوية أكثر من طبقات التربة الأخرى. حيث تخضع الشوارد المعدنية وجزيئات الصلصال للترشيح للطبقات السفلى بشكل كبير، تستقبل الطبقة السفلى من التربة والتي تدعى الأفق B أو التربة السفلى المواد كالمركبات العضوية والأملاح وجزيئات الصلصال المترشحة من طبقة التربة العليا، وتتألف طبقة الأفق C من الصخور الأم والتي منها نشأت التربة بسبب تأثر هذه الصخور بالعوامل الجوية.

تبدي التربة الكثير من الخواص التي تساهم في تصنيفها ، تختلف باختلاف الغاية كإنتاج محصول، بناء طريق، تجميع نفاية، حيث تلعب الصخور الأم والتي منها نشأت التربة دوراً هاماً في تحديد مكونات التربة، وتشمل العوامل الأخرى المتانة، قابلية العمل، حجم جزيئات التربة، النفاذية، درجة النضج، إحدى الأصناف الأكثر أهمية للترب المنتجة هي تربة برسول (podzol).

تربة البرسول: صنف من التربة متشكلة تحت ظروف من الأمطار الغزيرة نسبياً في المناطق المعتدلة في العالم.

تميل هذه التربة الخصبة عموماً لأن تكون حامضية (pH 3.5-4.5)، حيث تترشح المعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية وبشكل أقل الحديد والألمنيوم من طبقتها العليا مخلفةً kaolinite مادة طينية سائدة، يكون pH التربة في طبقة الأفق B

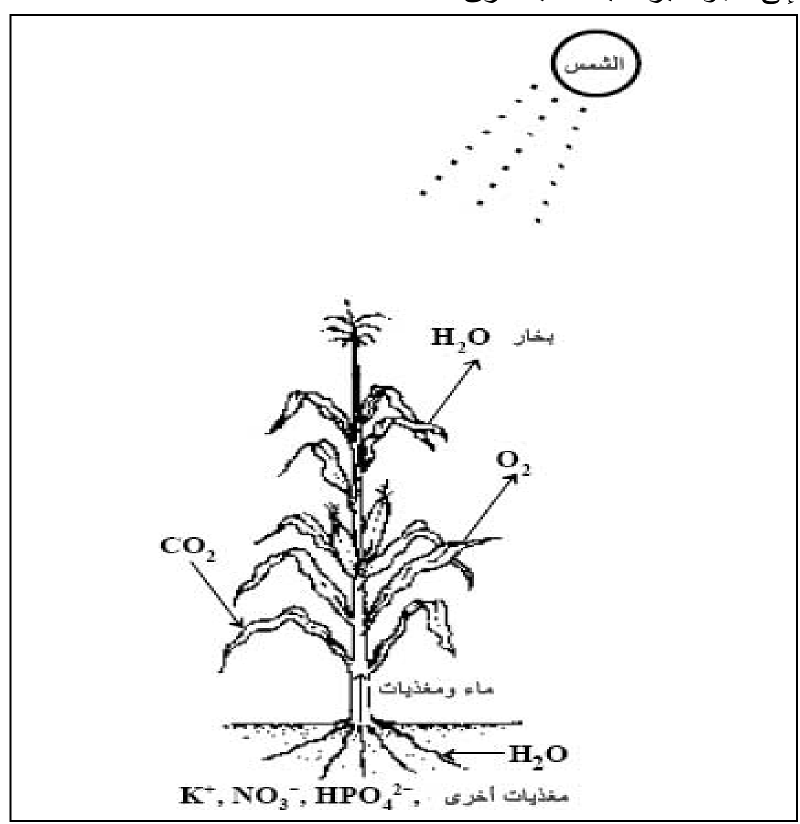
أعلى قليلاً، يُعاد تموضع هيدرات أكاسيد الحديد والصلصال، أُكدت هذه الخواص وجهة النظر الهندسية، خصوصاً الخواص الميكانيكية للتربة، والتي يمكن أن تملك نتائج بيئية هامة. في تُحدد مناطق تجميع القمامة بشكل كبير بالاعتماد على حجم جزيئات التربة، الأصناف الرئيسية الأربعة لحجوم جزيئات التربة طبقاً لنظام التصنيف UCS هي: حصى (2-60mm) > رمال (0.06-2mm) > طمي silts (0.006-0.06mm) > صلصال (أقل من 0.002mm).

5-8- الماء والهواء في التربة

تحتاج أغلب النباتات إلى كميات كبيرة من الماء، على سبيل المثال: يُحتاج لإنتاج كيلو غرام واحد من القش الجاف عدة مئات من الكيلوغرامات من الماء، حيث يشكل الماء جزء من نظام الأطوار الثلاث صلب- سائل – غاز المهيأ للتربة، حيث يلعب الماء الدور الأساسي في نقل المكونات الضرورية من التربة إلى جذور النباتات وصولاً للأوراق الشكل (8-3). ثم ينتقل الماء عبر الأوراق إلى الغلاف الجوي، تدعى هذه العملية بالرشح أو التعرق (transpiration). عادةً وبما أن الأحجام الصغيرة من جزيئات التربة ووجود أوعية شعرية صغيرة ومسامية التربة، الطور المائي ليس مستقلاً كلياً عن مكونات التربة الصلبة. يتم إنتقال الماء إلى النبات وفق القوى الشعرية وقوى الجاذبية، الماء الموجود في الفراغات الكبيرة نسبياً أكثر توفراً للنباتات، أما الماء الموجود في المسامات الصغيرة أو بين طبقات جزيئات الصلصال يحتاج لقوى أكثر بكثير.

تتمسك التربة الحاوية على مكونات عضوية بالماء أكثر من الأنواع الأخرى للتربة. لكنه لا يكون متوفراً للنباتات بسهولة بسبب الإدمصاص الفيزيائي والكيميائي للماء من قبل المادة العضوية. هناك ترابط قوي بين الصلصال والماء في التربة، حيث يدمص الماء على سطح جزيئات الصلصال ، وبسبب كبر المساحة السطحية لجزيئات الصلصال الطيني بالنسبة لحجمها ، فإن كميات كبيرة من الماء قد ترتبط بهذه الطريقة. كما يُحتجز الماء بين طبقات الصلصال الممتدة، على شكل فلز مونتمور يلوريت السيليكاتي montmorillonite clays. وعندما تصبح التربة مشبعة بالماء تمر بتغيرات

صارمة في الخواص الفيزيائية والكيميائية والحيوية. وفي هذه الحالة يُستهلك الأكسجين بسرعة من خلال تنفس الكائنات الحية المجهرية التي تخفض نسبة المواد العضوية في التربة. في مثل هذه التربة، لا توجد روابط تجمع الجزيئات الطينية إلى بعضها، وهذا يسبب خلل في بنية التربة، لذا فإن الماء الفائض يكون ضاراً لنمو النباتات. إضافة إلى أن هذه التربة لا تحتوي الهواء اللازم لجذور نباتات أكثر المحاصيل المفيدة، باستثناء الرز، لا تستطيع النمو فوق التربة المشبعة بالماء. والشكل (8-3). يُظهر إنتقال الماء من التربة إلى الجو عبر النباتات بالتعرق.



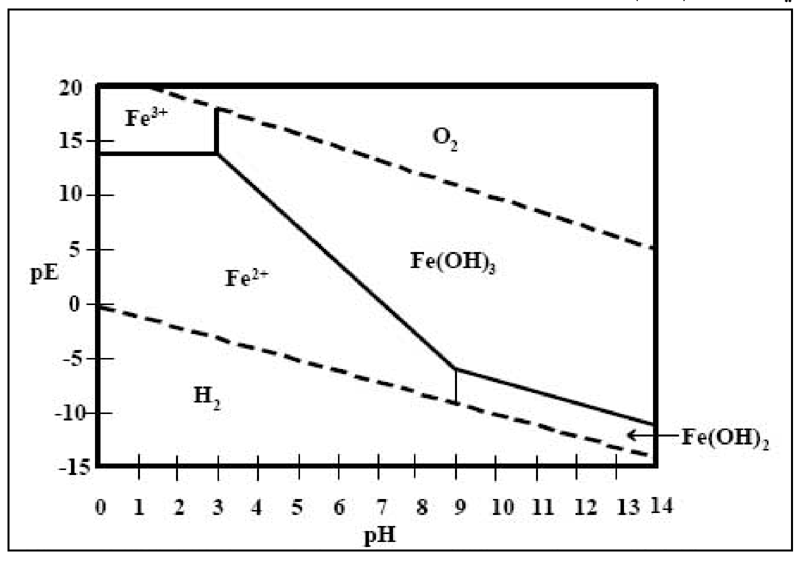
الشكل (8-3) إنتقال الماء والمغذيات من التربة إلى الجو

تُحمل المواد الغذائية أيضاً من التربة إلى أعلى جزء من النباتات عبر التعرق أيضاً. تزيل النباتات CO_2 من الجو وتطلق الأكسجين خلال عملية التركيب الضوئي. يحدث العكس أثناء تنفس النباتات، لذا تنخفض نسبة الماء إلى الهواء من (+ 13.6) عند pH =7 إلى (1) أو أقل. إحدى النتائج الأكثر أهمية لهذا التغيير هي تحول الحديد

والمنغنيز إلى الشكل المنحل (Fe(II و(Mn(II وذلك أثناء إرجاع أكاسيدها الأعلى غير الحلولة إلى الشكل الأكثر انحلالاً:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$
$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O$$

حيث أن المنغنيز المنحل يوجد عموماً في التربة كشاردة موجبة Mn^{2+}، أما الحديد المنحل (Fe(II فيظهر كشحنة سالبة لشاردة عضوية للحديد. المعقدات القوية للحديد الثنائي مع حموض فوليك للتربة يمكن أن ترجع أكاسيد الحديد الثلاثي عند قيم pE سالبة أكثر من الطريقة الأخرى الممكنة هذا يسبب زيادة في $Fe(II)\text{-}Fe(OH)_3$ كما في الشكل (8-4).



الشكل (8-4) مخطط العلاقة pE- pH لشوارد الحديد في الماء

تركيز الإنحلال الأعظمي لشوارد الحديد 1×10^{-5} M

بعض الشوارد المعدنية القابلة للذوبان مثل Fe^{2+} و Mn^{2+} هي سامة بالنسبة للنباتات في المستويات العالية، كما أن أكسدتها إلى الأكاسيد عديمة الذوبان قد تسبب ترسبات من Fe_2O_3 و MnO_2 التي تسد الفجوات الهوائية.

في التربة النموذجية يكون حوالي 35% من حجمها متكون من مسامات مليئة بالهواء، بينما يحتوي الغلاف الجوي الجاف الطبيعي عند مستوى سطح البحر 21%

أوكسجين و 0.03% ثاني أكسيد الكربون من حجمه، هذه النسبة قد تكون مختلفة تماماً في هواء التربة بسبب تحلل المواد العضوية.

$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

تستهلك هذه العملية الأكسجين وتطلق غاز ثاني أكسيد الكربون، لذا قد ينخفض الأكسجين في هواء التربة ليصل إلى 15%، ويزداد محتوى ثاني أوكسيد الكربون مئات المرات. حيث أن تحلل المواد العضوية في التربة يزيد مستوى التوازن لإنحلال CO_2 في المياه الجوفية، وهذا بدوره يخفض من قيم الـــpH ويساهم في تأثر المركبات الحاوية على الكربونات بالعوامل الجوية، خصوصاً كربونات الكالسيوم. كذلك يحقق CO_2 التوازن في العمليات التي تؤدي إلى امتصاص الجذور لشوارد المعادن من التربة.

6-8- المكونات اللاعضوية للتربة

تتأثر الصخور الأم والفلزات بعوامل الطقس لتشكيل نواتج التربة اللاعضوية، وتتشكل في النهاية المواد الغروية اللاعضوية. تشكل هذه المواد الغروية مخازن للماء والمواد المغذية للنباتات وهذا يجعلها متاحة للنباتات حسب الحاجة، تمتص مواد التربة الغروية اللاعضوية في أغلب الأحيان مواد سامة في التربة، وهكذا تلعب دور في تسمم المواد التي تؤدي لتسمم النباتات. وفرة وطبيعة المواد الغروية اللاعضوية في التربة عوامل مهمة جداً في تقدير إنتاجية التربة، حيث يتضمن امتصاص النبات للمواد المغذية من التربة تفاعلات معقدة في أغلب الأحيان بين الطورين المائي واللاعضوي. على سبيل المثال، المواد المغذية المحمولة على مواد لاعضوية صمغية يجب أن تعبر السطح بين المادة والماء ومن ثم بين الماء والجذور. هذه العملية تتأثر بشكل كبير بالتركيب الشاردي للمكونات اللاعضوية للتربة. وكما ذُكر في الفصل السابق فإن العناصر الأكثر وفرة على سطح الأرض هي الأكسجين والسيليكون والألمنيوم والحديد والكالسيوم إضافة إلى الصوديوم والبوتاسيوم والمغنيزيوم.

لذا فالمكونات التي تحتوي هذه العناصر خصوصاً الأكسجين والسيليكون تشكل جزء كبير من مكونات التربة. التربة الشائعة هي عبارة عن جزيئات دقيقة من الكوارتز(SiO_2) وأورتو كلاس orthoclase ($KAlSi_3O_8$)، albite ($NaAlSi_3O_8$)،

epidote $(6SiO_2*H2O*3(AlFe)_2O_3*4CaO)$، goethite $((FeO(OH))$، magnetite(Fe_3O_4)، كربونات الكالسيوم والمغنيزيوم $(MgCO_3*CaCO_3, CaCO_3)$، وأكاسيد المغنيزيوم والتيتانيوم.

8-7- المكونات العضوية في التربة

نموذجياً تكوّن المواد العضوية أقل من 5% من التربة. كمية المواد العضوية تؤثر على معدل إنتاج التربة بشكل كبير، كما تعمل كمصدر غذائي للكائنات المجهرية في التربة، حيث تمر بالتفاعلات الكيميائية كالتبادل الشاردي وتؤثر على الخواص الفيزيائية للتربة. تساهم بعض المكونات العضوية بتآكل المكونات المعدنية، وهذه العملية تساعد على تكوين التربة، على سبيل المثال تنتج شوارد الأوكزالات من آيض فطر التربة، ويوجد في التربة كأملاح كالسيوم whewellite و weddelite. تنحل الأوكزالات في مياه الأمطار وهكذا تسّرع من عملية الحت وتزيد من وجود المواد المغذية.عمليات الحت هذه المتضمنة تشكل معقدات الأوكزالات مع الحديد أو الألمنيوم يمكن توضيحها في المعادلة التالية:

$$3H^{+}+M(OH)_{3(s)}+2CaC_2O_{4(s)} \rightarrow M(C_2O_4)_2^{-}{}_{(aq)} +2Ca^{2+}{}_{(aq)} + 3H_2O$$

حيث M هو الحديد أو الألمنيوم.

كذلك تُنتج بعض فطور التربة حمض الخل وحموض عضوية أخرى، تلعب دور عامل جامع للفلزات المعدنية والتي تتفاعل مع مكونات السيليكات والبوتاسيوم المتحرر وغيرها من الشوارد المعدنية المغذية والمحمّلة على هذه المكونات. العامل القوي الذي يجمع الشوارد المعدنية هو حمض 2-ketogluconic acid والذي ينتج من قبل بعض أنواع بكتريا التربة، يمكن أن يساهم بإذابة مركبات الشوارد المعدنية خلال الحت الكيميائي، ويمكن أيضاً أن يساهم في تحرير الفوسفات من مركبات الفوسفات غير المنحلة.

تتضمن المكونات الفعالة حيوياً من الجزء العضوي للتربة مركبات مختلفة مثل النشويات والسكريدات الأمينية، والنيكلوتيدات والكبريت العضوي ومركبات الفوسفور.

الدبال Humus: مكونات عديمة الذوبان في الماء وهي تتحلل طبيعياً بشكل بطيء جداً، لتشكل كتلة كتيمة من المادة العضوية الترابية، والجدول **(8-1)** يوضح المكونات العضوية في التربة.

الجدول (8-1) المركبات العضوية الاساسية الموجودة في التربة

نوعية المركب	**التركيب**	**الأهمية**
الدبال	مواد مقاومة للتحطم، ناتج عن التفكك النباتي، يتكون بشكل أساسي من C، H، و O.	أكثر المركبات العضوية انتشاراً، يحسن من خواص الفيزيائية للتربة، والتبادل المغذيات يستوعب الأزوت المثبت.
المواد الدسمة، الريزينات، والمواد الشمعية	ليبيدات قابلة للاستخلاص بالمذيبات العضوية	عموماً نسبها ضئيلة في التربة، قد تؤثر بشكل عكسي على الخواص الفيزيائية للتربة.
سكريدات	سيللوز، نشاء، صموغ نباتية	المصدر الاساسي لغذاء متعضيات التربة، حيث تساعد على تكتل التربة.
مركبات آزوت عضوية	آزوت مرتبط مع الدبال، والحموض الأمينية، والسكريات الأمينية، وبعض المركبات الأخرى	تؤمن الآزوت لخصوبة التربة
مركبات فوسفورية	الأسترات الفوسفاتية، وليبيدات الفوسفور، حمض الفيتِيك.	مصادر لفوسفات النباتي

الدبال العضوي المقاوم للتحلل، أكثر المكونات العضوية وفرة. ينتج عن تحلل النباتات، يُحسن خواص التربة الطبيعية، يتبادل بشكل كبير مع الأكسجين والهيدروجين والكربون، ويعتبر خزان لتبيث الآزوت. تدعى عملية تشكل الدبال بالـ Humification.

8-8- النفايات وتلوث التربة:

تستقبل التربة كميات كبيرة من الفضلات، حيث أن معظم ثاني أوكسيد الكبريت المتحرر من احتراق الوقود الحاوي على الكبريت يستقرعلى سطح التربة. تتحول أكاسيد النتروجين الجوي إلى نترات في الغلاف الجوي، والنترات في النهاية تتموضع على التربة. تمتص التربة غاز NO وغاز NO_2 حيث تتأكسد هذه الغازات إلى نترات

في التربة. يتحول أحادي أكسيد الكربون إلى CO_2 ويمكن أن يتحول إلى كتلة عضوية من قبل البكتيريا والفطور الموجودة في التربة. توجد جزيئات الرصاص المتحررة من عوادم السيارات بمستويات مرتفعة على سطح التربة الموازية للطرق المزدحمة بالمواصلات، بالإضافة إلى المستويات المرتفعة من الرصاص المتحررة من مناجم الرصاص. فالتربة هي مستقبل للعديد من النفايات الضارة الموجودة في أماكن جمع النفايات والبحيرات الملوثة ومصادر أخرى.

في بعض الحالات، تُمارس عملية زراعة الأرض الحاوية على نفايات عضوية خطرة كوسيلة للتخلص وتحلل هذه الملوثات حيث تنتقل المواد المتفككة إلى التربة، وتقوم الكائنات الحية المجهرية في التربة بتفكيكها.

كما قد تقدم مياه المجاري وأوحال مياه المجاري المخصبات للتربة.

قد تلوث المركبات العضوية المتطايرة VOC مثل البنزن والتولوين وثلاثي كلورو ميتان وثلاثي كلورو إيتان في المناطق الصناعية. خاصة في البلدان التي لا تتبع تعليمات صارمة للحد من التلوث، إحدى مصادر التلوث الأكثر شيوعاً هي تسرب الخزانات تحت الأرض حين تبنى مواقع جمع النفايات بصورة غير صحيحة.

مثلاً تملك قياس مستويات بولي كلور بي فينيل PCBs polychlorinated biphenyls في التراب أرشيف في إنكلترا لعدة عقود، حيث حدثت زيادة معدلات التلوث بهذه المركبات بشكل حاد بدءاً من عام 1940 ووصل التلوث ذروته عام 1970، بعد ذلك تناقص التلوث بسرعة ليعود إلى مستوياته الأولية عام 1940. هذا التناقص في التلوث كان مصحوباً في تغير التوزيع إلى كلورينات أعلى highly chlorinated PCBs، ويعود ذلك إلى التطاير والنقل بعيد المدى لـــ PCBs الأكثر تطايراً. حيث لوحظ تجمعات PCBs في القطب الشمالي البعيد ومناطق القطب الشمالي الثانوي، حيث تتطاير هذه المركبات في المناخ الحار لتتكاثف في المناطق الأبرد.

يُعتقد أن بعض هذه المركبات العضوية الملوثة ترتبط مع الدبال أثناء عملية تشكله humification، التي تحدث في التربة، وهذا يؤدي وبشكل كبير لإزالة سمية

هذه المكونات أي تخفيض أو إزالة تأثيرها الملوث. قد يحدث كذلك ربط الملوثات مع الدبال، أو مع مركبات تملك تركيب شبيه بتركيب الدبال كمكونات فينولية وأنيلينية.

مثل هذه المركبات يمكن أن ترتبط وبشكل كبير برابطة مشتركة إلى جزيئات الدبال خلال فعل الأنزيمات الميكروبية. وتعرف بعد الارتباط بالفضلات المرتبطة، كما أنها تملك مقاومة كبيرة للاستخلاص بالمحلات العضوية، وللإجراءات التي تعمل على إزالة البقايا غير المرتبطة من المكونات الملوثة الأساسية، هذه المكونات من الفضلات المرتبطة تكون مقاومة للتفكيك الحيوي والكيميائي.

تستقبل التربة كميات هائلة من مبيدات الحشرات كنتيجة حتمية لرش المحاصيل بالمبيدات، تحدد نواتج تفكك هذه المبيدات على التربة تأثيرها على البيئة ، مع الأخذ بعين الاعتبار العوامل التالية إدمصاص المبيدات على التربة، إرتشاح المبيدات إلى الماء، مقدار تلوث الماء بهذه المبيدات، تأثيرها على الكائنات الحية المجهرية والحياة الحيوانية في التربة، احتمال تفككها إلى مركبات أكثر سمية.

كما يؤدي إدمصاص هذه المبيدات على التربة دوراً رئيسياً في سرعة ودرجة التحلل (التفكك)، حيث تتأثر درجة الإدمصاص والسرعة وحد التفكك النهائي بالعوامل الأخرى، مثل الإنحلالية و التطاير و الشحنة والقطبية والتركيب الجزيئي والحجم.

تنتج عدة تأثيرات عن إدمصاص المبيدات الحشرية على مكونات التربة، في بعض الأحيان، يُعاق التحلل بفصل هذه المبيدات عن الأنزيمات البكتيرية المسببة للتحلل، بينما يحدث العكس في ظروف أخرى. كما قد يحفز الإدمصاص التفاعلات الكيميائية المسببة للتحلل، كما أن فقدان المبيدات بالتطاير أو الترشيح معدوم، وقد تنخفض سمية المبيدات على النباتات بإدمصاصها على التربة. حيث تشارك عدة قوى لربط المبيد على جزيئات التربة. منها قوى الإدمصاص الفيزيائي، وتتضمن قوى فاندرفالس الناشئة من تفاعلات dipole-dipole بين جزيئة المبيد وشحنة جزيئات التربة، ويعد التبادل الشاردي بشكل خاص فعالاً في ربط المركبات العضوية الكاتيونية، مثل مبيد الباراكوات، إلى جزئيات التربة الأنيونية.

تتحول بعض جزيئات المبيدات المعتدلة إلى شارجبات نتيجة حدوث برتنة، والتي ترتبط على شكل بروتون إيجابي، تُعد آلية ارتباط الهيدروجين وسيلة أخرى لربط المبيدات بالتربة (الرابطة الهيدروجينية)، في بعض الحالات تعمل المبيدات على الاقتران على شكل جزيئات خارجية مع المعادن في التربة المعدنية.

الطرائق الأساسية الثلاث لتحطم المبيدات الحشرية هي التفاعلات الكيميائية والتفكك الفيزيائي والطريقة الأكثر أهمية هي التحلل البكتيري، حيث ينتج تفكك المبيدات الحشرية عن التفاعل بين هذه الطرائق الثلاث، حيث لوحظ التفكك الكيميائي في التربة بعد تعقيم الصلصال من البكتيريا، على سبيل المثال، لوحظ التأثير التحفيزي للصلصال على تفاعل إماهة المبيد المعروف بـــأحد الأسماء التجارية

.(Etrolene, or trichlorometafos , Trolene, Ronnel,)
o,o-dimethyl-o-2,4,5-trichlorophenylthiophosphate

تحدث الكثير من تفاعلات الإماهة الكيميائية الصرفة في التربة. تتحطم العديد من المبيدات الحشرية بفعل التفاعلات الكيميائية الضوئية، وهي عبارة عن تفاعلات كيميائية تحدث بامتصاص الضوء، وغالباً ما ينتج عن التفاعلات الكيميائية الضوئية إيزوميرات للمركبات التي تعمل كمبيد. قُدمت العديد من الدراسات التي طبقت التفاعلات الكيميائية الضوئية على المبيدات في الماء أو على أفلام رقيقة. لكن في أغلب الأحيان تبقى التفاعلات الكيميائية الضوئية للمبيدات في التربة أو على سطح النباتات مسألة تخمين.

8-9- التحلل الحيوي و الريزوسفير Rhizosphere

تلعب الحشرات ودودة الأرض والنباتات دوراً في التحلل الحيوي للمبيدات والملوثات العضوية الكيميائية الأخرى، لكن الدور الأهم يعود إلى الكائنات الحية المجهرية.

ويعرف الريزوسفير بأنه طبقة التربة التي تكون فيه جذور النباتات فعالة بشكل خاص، وهي جزء هام من التربة فيما يتعلق بتفكك النفايات، وهي منطقة الكتلة العضوية المتزايدة وتتأثر بنظام جذور النباتات بقوة وارتباط الكائنات الحية النباتية بجذور النباتات. تملك منطقة الريزوسفير كتلة عضوية ميكروبية أكثر بعشر مرات

مقارنة مع باقي المناطق في التربة، وتختلف هذه النسبة تبعاً لخصائص التربة وخصائص النباتات والجذور بالإضافة للمحتوى المائي والأكسجيني للتربة.

تبدي النباتات والكائنات الحية المجهرية علاقة تعاونية قوية في الريزوسفير، وهذا يفيد النباتات ويُمكّن هذه المجهريات في استمرار وجودها. حيث تقدم الخلايا السطحية المنتزعة من جذور النباتات أثناء نموها مواد غذائية للكائنات المجهرية، فهي تحتوي على الكربوهيدرات وأحماض أمينية وزيوت وغيرها حيث تشكل هذه المجهريات مستعمرات بكتيرية على سطوح الجذور الشعرية ، التي تعد المكان الملائم لها.

يحدث تفكك العديد من المركبات العضوية الصناعية في منطقة الريزوسفير، ولفهم مايحدث قام مجموعة من الباحثين بالتركيز على مبيدات الأعشاب ومبيدات الحشرات والتي تستخدم بشكل واسع في زراعة المحاصيل، ومن بين هذه المركبات العضوية، مبيد 2.4-D الذي يستخدم مع القمح والبرسيم الإفريقي وقصب السكر والكتان. أما الباراثيون فيستخدم مع الرز والفاصوليا، إضافة الكربوفوران الذي يستخدم مع الرز، والأترازين للذرة، والديازينون من أجل القمح والذرة والبازلاء، ومركبات ألكيلية عطرية ومركبات هيدروكربونية أريلية ومركبات كلوروكربونية للقصب، ومواد فعالة سطحياً للذرة وفول الصويا. ومن الملفت للإنتباه عند مراقبة التفكك الحيوي للمبيدات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات PAH المستخدمة في مرج من الأعشاب، تبين أن عملية الحرق المنتظمة لهذه الأعشاب يؤدي لتراكم كميات كبيرة من هذه المبيدات في التربة.

8-10- التحلل وفقدان التربة

تعتبر التربة مصدراً هشاً حيث يمكن أن تُفقد بالتعرية، كما يمكن أن تصبح فقيرة بسبب التحلل، وهذا يؤدي إلى فقدان قدرتها على دعم المحاصيل، تتأثر الخواص الفيزيائية للتربة وقابليتها للتعرية بشكل كبير بممارسة الحراثة، كما يمكن أن يحدث التصحر Desertification المترافق مع الجفاف ونقص الخصوبة. وبالتالي تصبح التربة غير قابلة لنمو كميات ذات معنى من النباتات عليها، يحدث التصحر بفعل

النشاطات البشرية، وهي مشكلة عامة وعالمية في مناطق مختلفة من العالم كالأرجنتين والصحارى الكبرى وأوزبكستان والولايات المتحدة وسورية ومالي. إنها مشكلة قديمة في حياة الإنسان، منذ بدء الإنسان بتربية المواشي وإزالة الغطاء النباتي الأصلي لتشكيل المراعي وزراعة المحاصيل. المثال الأكثر بروزاً عن التصحر هو في الصحارى الكبرى نتيجة رعي الماعز. يتضمن التصحر عدد من العوامل المترابطة منها التعرية، تغير المناخ، عدم توفر المياه، فقدان الخصوبة، خسارة دبال التربة وتدهور الخواص الكيميائية للتربة. ومن المشاكل المتعلقة بالتصحر هي إزالة الأشجار، وتظهر هذه المشكلة بشكل حاد في المناطق الاستوائية، حيث تحتوي الغابات على أغلب الأنواع النباتية والحيوانية الحالية. فبالإضافة إلى انقراض هذه الأنواع يمكن أن تؤدي إزالة الأشجار إلى التدهور المدمر للتربة من خلال التعرية وخسران المواد المغذية. يمكن أن تحدث التعرية بفعل كل من الماء والرياح. وبما أن الماء هي المسبب الرئيس للتعرية. فقد حُملت ملايين الأطنان من التربة السطحية من قبل نهر المسيسبي، وهكذا فُقدت حوالي ثلث كمية التربة السطحية في الولايات المتحدة منذ بدأت الزراعة على القارة. وفي نفس الوقت إنخفض مردود الأراضي المزروعة في الولايات المتحدة بمقدار الثلث. لذلك أثيرت المشاكل التي تتضمن تآكل التربة في السبعينات وأوائل الثمانينات في الفترة التي كانت فيها ثمن الأراضي الزراعية باهظاً، مما أدى إلى تمركز الزراعة لأصحاب الدخل العالي، وانتشرت زراعة المحاصيل – خاصة الذرة وفول الصويا – التي تنمو في صفوف التربة العارية حيث يؤدي هطول الأمطار إلى جرف هذه التربة. ومما زاد الأمر سوءاً ممارسة زراعة الذرة وفول الصويا سنة بعد أخرى دون أن يتخللها زراعة نباتات أخرى تجدد التربة. في تلك الفترة أصبح استخدام غطاء من الأعشاب سائداً، وأدت مشكلة نقص الخصوبة في التربة إلى خفض الإنتاج، مما أدى إلى استخدام الأسمدة الكيميائية، وبالتالي الدخول بالمشاكل البيئية المتعلقة بهذا الخيار.

يمكن أن نشير هنا إلى مشكلة بيئية من نوع آخر، وهي التعرية بالرياح كما حدث في المناطق الجافة المرتفعة والمنبسطة في شرقي كالورادو في الولايات المتحدة، وهذا يسبب تهديد آخر، كانتشار الغبار كما حدث في عام 1930. هناك عدة حلول

لحماية التربة من مشاكل التعرية، بعض هذه الحلول قديم كزراعة الأراضي بشكل مساطب، الحراثة المنضبطة، وزراعة الحقول بشكل دوري بالمحاصيل الواقية مثل البرسيم. بعض المحاصيل لا تحتاج لحراثة تعرف الآن بحراثة الصيانة conservation Tillage. وهذا الإجراء يخفض التعرية بشكل كبير. تشمل هذه الممارسة زراعة المحصول بين بقايا محصول الموسم السابق دون حراثة. حيث تمنع بقايا النباتات المتبقية على سطح التربة من تعرية التربة. ومن الحلول الأخرى –أكثر تجريبياً– لمنع تعرية التربة، زراعة نباتات دائمة والتي لها جذور واسعة حيث تنمو هذه النباتات في الربيع بعد أن تكون قد حُصدت في أوائل الخريف. على سبيل المثال، نبات الذرة الدائمة. لكن لسوء الحظ مردود هذه النباتات الدائمة لا يكون كبيراً بالمقارنة مع النباتات السنوية، حيث يلاحظ أن انتشار النباتات السنوية يعتمد على إنتاج كميات كبيرة من البذور بينما يعتمد بقاء النباتات الدائمة على النظام الجذري لها ذو التطور البصلي والانتشار الواسع. ومن المحتمل أن يؤدي استخدام الهندسة الجينية إلى حل هذه المشكلة وذلك بتطوير محاصيل دائمة بمردود جيد، زراعة مثل هذا المحصول يقلل كثيراً من تعرية التربة، وتعتبر الأشجار أفضل النباتات الدائمة التي يمكن أن تقلل من التعرية. كما يمكن أن تستخدم أخشابها في دعم الكتلة العضوية، كمصدر للمواد الأولية، وكغذاء. هناك إمكانية هائلة وغير محددة بدقة حتى الآن لزيادة الكتلة العضوية من الأشجار. على سبيل المثال، إنتاج الكتلة العضوية من غابات الصنوبر في جنوب كارولينا كانت حوالي ثلاثة أطنان جافة لكل هكتار بالسنة الواحدة. أي حدثت زيادة حتى الآن بمقدار أربعة أضعاف من خلال اختيار نوعية الأشجار المناسبة. كما أجريت في البرازيل تجارب لاختيار الأشجار الأفضل من نوع الكالبتوس والتي تمتد دورة نموها لسبع سنوات، لوحظ أن المردود السنوي لثلاث دورات متتالية لهذه الأشجار لكل هكتار كان 23، 33، 40 طن جاف. باعتبار أن استعمال الخشب في البناء يحتل أهمية متميزة، وستزداد أهميته مع ارتفاع أسعار مواد البناء الأخرى مثل الفولاذ والاسمنت والألمنيوم.

يشكل السيللوز 50% من الخشب، الذي يمكن أن يتحلمه بعمليات أنزيمية إلى غلوكوز، ويمكن أن يستخدم الغلوكوز بشكل مباشر كغذاء، أو يتخمر لإعطاء الكحول

الايتيلي من أجل الوقود (gasohol)، أو يستخدم كمصدر للكربون والطاقة لإنتاج البروتين والخمائر. وبإدراك هذه الفوائد مع الفوائد الأخرى الكامنة نرى أن الأشجار هي محصول هام جداً مرغوب بيئياً ومربح اقتصادياً.

8-11- التربة ومصادر المياه

تترابط حماية التربة وحماية البيئة بقوة، فعندما تتساقط مياه الأمطار العذبة على التربة، نجد أن نوعية التربة تحدد مصير هذه المياه، وإمكانية الحفاظ عليها بشكل صالح للاستعمال. تدعى المنطقة من الأرض التي ينهمر عليها المطر بمستجمع الأمطار (watershed). يحدد مستجمع الأمطار بالإضافة إلى جمع الماء، الاتجاه ونسبة التدفق ودرجة تسرب الماء إلى الطبقات الجوفية. حيث أن التدفق الشديد للمياه يمنع عملية التسرب، ويؤدي لحدوث فيضانات محلية، ويسبب تعرية التربة. يمكن أن تتخذ عدة إجراءات لتعزيز فائدة الأرض كمستجمع للمياه و لمنع التعرية. تتضمن هذه الإجراءات تعديل ميل التربة، خصوصاً المساطب، وتشكيل الممرات المائية، وبناء حواجز لجمع المياه. حيث تزرع الممرات المائية بالأعشاب لمنع التعرية، علماً بأن الأشجار يمكن أن تؤدي دور حواجز لمياه الأمطار. كما أن التشجير وضبط الضررالناتج عن الرعي الجائر يصون كلاً من الماء والتربة.

8-12- الهندسة الجينية والزراعة

تحتوي نوى الخلايا الحية على أمر وراثي لإعادة إنتاج الخلية الحية ، هذه التعليمات التي يحملها الـــ DNA، تشكل بالتمازج مع البروتين كروموسومات الخلية. لقد أصبحت الهندسة الجينية حقيقة في السبعينات كما أصبحت قاعدة صناعية أساسية خلال الثمانينات من القرن الماضي. حيث يتم أخذ DNA من كائنين مختلفين، ثم يعاد توحيدهما سوية. تقدم هذه التقنية باستمرار تطورات مثيرة في الإنتاج الزراعي.

8-13- الزراعة والصحة

تؤدي النشاطات البشرية، والاستخدام الواسع للمبيدات الحشرية لتلوث المحاصيل المزروعة على التربة، وكمثال عن هذا النوع من التلوث ما حصل في هاواي في أوائل 1982، فقد وجد أن الحليب القادم من أماكن مختلفة من أوهايو يحتوي على

مستويات مرتفعة من مبيد heptachlor. حيث يسبب هذا المركب السرطان واضطرابات الكبد في الفئران، لذا يتوقع أن يكون مادة مسرطنة للإنسان. مصدر heptachlor كان قطعاً من أوراق الأناناس تغذت عليها الماشية، وعلى الرغم من منع استخدام هذا المبيد، إلا أن مزارعي الأناناس في هاواي حصلوا على الرخصة الاتحادية الخاصة لاستخدامه لضبط مرض (دودة الدوالي)، وبما أن الأوراق الملوثة لا يمكن جمعها خلال سنة واحدة من آخر تطبيق للمبيد، وهكذا حدث خرق واضح للتعليمات، والنتيجة كانت توزيع الحليب الملوث للمستهلكين.

مثال آخر في أواخر عام 1980، سببت بقايا هرمون Alar على الغذاء خلافاً كبيراً في السوق ، حيث أن مركب Alar (daminozide) عبارة عن هرمون نمو يستخدم بشكل واسع على التفاح وذلك من أجل نضج التفاح، وهو بنفس الوقت يحسن القوام واللون. لكن توقف استخدامه عام 1988 بسبب ظهور مخاوف بأنه مادة مسرطنة، خاصة لدى الأطفال الذين يتناولون كميات كبيرة نسبياً من التفاح وعصيره.

قد تؤدي عملية تكرير النفايات الصناعية للحصول على السماد إلى تلويث التربة. طبقاً لبيانات جمعت من قبل مجموعة العمل البيئي الأمريكية (EWG) خلال عام 1990، فقد وجد أنه في كل عام يُستخدم حوالي 25 ألف طن من النفايات السامة لتصنيع السماد. تحتوي هذه النفايات على مستويات مرتفعة من الزرنيخ والكادميوم والمواد المشعة ومواد سامة أخرى.

كما تعتبر الأفران المستخدمة لتكرير الفولاذ إحدى المصادر المحتملة لتلوث الأسمدة بالمعادن الثقيلة.

الفصل التاسع
تلوث التربة
Soil Pollution

9-1- مقدمة

التربة كما ورد سابقاً هي أحد مكونات البيئة الأساسيّة مع الماء والهواء، ولا تقل أهميّة عنهما بالنسبة للكائن الحي، لأنها تؤمن له أكثر المصادر الغذائيّة. لهذا فإن دراسة تلوث البيئة تعتمد على نفس الركائز الأساسيّة التي تعرفنا عليها في دراسة تلوث الماء والهواء وبسبب عمليّة توزيع الماء على سطح اليابسة ونفوذ الغازات والهواء إلى داخلها، فإنها تجسد الأطوار الثلاثة في نفس الوقت، أي الأرض والماء والهواء.

تتلوث التربة بالمواد المختلفة كما تتلوث البيئة الهوائيّة والمائيّة، كما أنها تتلوث أيضاً بالمخلفات الصناعيّة التي لا تقذف بالأنهار أو البحيرات أو البحار بل ترمى على التربة، وهي غالباً ما تكون من المخلفات الصلبة الناتجة عن الصناعة النفطيّة وصناعة الأسمدة، وصناعة الصلب والحديد.

إن أهم مصادر تلوث التربة ترد من الأسمدة المستخدمة في تنشيط حياة النباتات عندما يكون استخدامها مخالفاً للقواعد والنظم المنصوص عليها عالمياً ومن المبيدات المستخدمة في الزراعة، كما تتلوث أيضاً بالمواد المشعة الناتجة عن مختلف المصادر. يضاف إلى مصادر تلوث التربة المتقدم ذكرها ما يرد إليها من تلوث الهواء المحيط بعد هطول الأمطار، حيث ينحل قسم كبير من الغازات المتبعثرة في الجو في ماء المطر فيسقط إلى الأرض ناقلاً مكونات التلوث. كما أن ري المزروعات بماء ملوث يسمح بنقل الملوثات المترافقة مع الماء والتي تشكل خطراً على التربة.

ومن خلال دراسة تلوث التربة يبدو واضحاً، تأثير التلوث على النبات الذي لا تظهر آثاره حالاً بل يظهر على فترات طويلة من الزمن تبدو أولاً بضعف عام في نمو النباتات والأشجار والغابات وتنتهي بموتها، وينتج عن ذلك ما يسمى بالتغير المفاجئ لا

سيما عند تلوث التربة بالمبيدات الكيميائيّة، وقد تنتقل المبيدات الكيميائيّة إلى ماء الأنهار والبحيرات المجاورة فتؤدي إلى تلوث الماء والقضاء على الثروة الحيوانيّة.

9-2- مصادر تلوث التربة Soil Pollution Resources

لا بد من عرض أهم مصادر تلوث التربة الناتج عن مختلف النشاطات الإنسانية.

9-2-1- نواتج الاحتراق Combustion

إن أحد مصادر التلوث بالمعادن الثقيلة للتربة هو الهواء المشبع بنواتج احتراق الفحم والبترول والخشب للحصول على الطاقة، وحرق النفايات الصلبة بهدف التخلص منها والاستفادة بنفس الوقت للحصول على الطاقة أيضاً، وغالباً ما يكون هذا الهواء مشبعاً بالمعادن الثقيلة المختلفة. تصل هذه المعادن إلى التربة إما عن طريق التلامس المباشر أو عن طريق الرطوبة المشبعة بالمعادن. إن التلوث بالعناصر المعدنيّة الناتجة عن الاحتراق أمر لا يستهان به، فعلى سبيل المثال إن احتراق الفحم الحجري يكون مصدراً للتلوث بالعناصر التالية وبنسب مختلفة وهي: Au و Hg و Cd و Ba و U و Se وMo و Co و Ni و Pb و Zn و As و Sn و Cr و V و Cu و Ti.

9-2-2- طمي محطات معالجة الماء Sludge of Water Treatment Stations

إن حماية الماء من التلوث، تجبر المصانع في الدول الصناعيّة على معالجة المنصرفات قبل خروجها من المصانع وصبها في الأنهار ويتم ذلك عن طريق محطات المعالجة المختلفة، عندئذ تتركز جميع المعادن الثقيلة في طمي هذه المحطات.

يحرق عادة جزء من الطمي فتنطلق الغازات المشبعة بالمعادن الثقيلة لتلوث الهواء وتتساقط هذه الملوثات بفعل الجاذبيّة وبفعل الأمطار لتلوث التربة من جديد. أما القسم الآخر فيستفاد منه في مجالات تسوية الشوارع، بينما يستفاد من الباقي في المجالات الزراعيّة المختلفة على أن لا يزيد نسبة المعادن الثقيلة عن حد معين، كما في الجدول (9-1).

الجدول (9-1): نسب بعض المعادن الثقيلة المسموح بتواجدها في التربة وفي طمي محطات المعالجة.			
المعدن	الرمز	mg/kgفي التربة (كتلةجافة)	mg/kgفي الطمي (كتلة جافة)
التوتياء	Zn	300	3000
الكروم	Cr	120	1200
الرصاص	Pb	100	1200
النحاس	Cu	100	1200
النيكل	Ni	50	200
الكادميوم	Cd	3	30
الزئبق	Hg	2	25

9-2-3- الأسمدة Fertilizers

إن المغالاة في استخدام الأسمدة الآزوتيّة أو الفوسفوريّة يشكل مصدراً لتلوث التربة بالآزوت أو الفوسفور كما أن الأسمدة الفوسفوريّة تحتوي بشكل دائم على آثار الكادميوم الذي يشكل مصدراً للتلوث بالكادميوم.

كما أن استخدام جزء من طمي محطات المعالجة على شكل أسمدة للنباتات الزراعيّة يعد مصدراً للتلوث بالمعادن الثقيلة لاحتوائها على هذه العناصر كما يبين الجدول (9-2)

الجدول (9-2) تراكيز بعض المعادن الثقيلة المتواجدة في الأسمدة المصنعة من النفايات.					
المعدن	التوتياء	الرصاص	النحاس	النيكل	الكادميوم
mg/kg	300-1200	20-6000	50-5000	10-500	1-40

9-2-4- الكيميائيات الزراعيّة Agricultural Chemical Compounds

بما أن مكافحة تلوث التربة من المعادن الثقيلة الناتجة عن الاحتراقات والأسمدة وطمي محطات المعالجة أصبح من ضروريات الحياة اليوميّة. وبما أن الحديد والنحاس والتوتياء والكوبالت والمغنزيوم والمنغنيز معادن ثقيلة ضروريّة للكائن الحي إنساناً كان أو حيواناً أو نباتاً وبما أنها لاتصنع داخل الجسم الحي فمن الضروري إضافتها مع الغذاء أو مزجها مع أنواع السماد المختلفة، فهي تضاف وباستمرار للمركبات الكيميائيّة

التي تستعمل في الأغراض الزراعيّة المتعددة بغية تحقيق محاصيل أوفر وأجود. وحتى أن بعض أنواع المركبات الكيميائيّة التي تعالج أمراض النباتات تحتوي على المعادن الثقيلة كالنحاس والتوتياء والزئبق ، إضافة إلى عنصر الكادميوم.

5-2-9- تلوث التربة بالمبيدات Fungicide،Soil Pollution by Pesticide

تصنف المبيدات العشبيّة تحت اسم واقيات النبات، تلك المركبات الكيميائيّة التي تصنع لحماية النبات ووقايته من الأمراض التي تنتابه عن طريق العضويات الدقيقة أو الفطريات أو الآفات أو الحشرات الضارة. أن القسم الأصغر من هذه الواقيات يمزج مباشرة مع التربة ليأخذ مفعوله الواقي انطلاقاً من الجذور ماراً بالساق حتى الأوراق، أما القسم الأكبر منها فيرش على الأوراق أو الساق لينفذ عبر المسامات الورقيّة إلى الخليّة النباتيّة كالمبيدات الفطريّة Fungicide والمبيدات العشبيّة Herbicide والمبيدات الحشريّة Insecticide وفي أثناء عملية الرش يمكن أن يتفادى الإنسان سقوط بعض الرذاذات على الأرض أو انسياقها مع قطرات المطر حتى التربة. وبالرغم من هذا كله فإن النسبة الطبيعيّة لوجود واقيات النبات في التربة لا تتجاوز الـــ 1mg في كل 100 cm^3 من التربة.

ويمكن للمبيد أن يفقد مفعوله لتعرضه إلى عدة عمليات في الفترة الواقعة بين عمليّة الرش والحصاد نتيجة تفككه الكيميائي في أنسجة النبات وفقدانه الصفات الفيزيائيّة بسبب التفكك الضوئي أو طرحه خارج النبات أو تساقط أوراق النبات. وبالرغم من أن تراكيز المبيد في الأنسجة النباتية تتعرض للانخفاض تدريجياً مع نمو النبات وزيادة حجمه فإن جزءاً منه يبقى بصورة رواسب سامة نتيجة لعمليات الاستقلاب داخل النبات.

تصل المبيدات بشكل أو بآخر إلى التربة حيث يزداد تركيزها في التربة حتى عمق 5 cm وتشكل ملوثات المبيدات المختلفة مركبات عضويّة أو عضويّة فوسفوريّة أو عضويّة مكلورة.

الفصل العاشر

التلوث بالمبيدات الكيميائية

Pesticide Pollution

10-1- مقدمة

تعرف المبيدات بأنها مواد كيميائية مصنعة تمتلك خواصاً قاتلة ومبيدة للحشرات أو الفطريات أو الحشائش الضارة أو القوارض... والتي سببت أرقاً لحياة الإنسان عن طريق نقلها للأمراض والأوبئة وتأثيرها السلبي على مردود المحاصيل الزراعية ، لكن بعد الانتشار الواسع باستخدامها أصبحت الآن أحد ملوثات البيئة فهي تستخدم في مكافحة الحشرات الزراعية في المزارع والحقول، وكذلك حشرات المنازل الناقلة لأمراض الإنسان والحيوان. وبالرغم من فعالية هذه المبيدات الكيميائية وميزاتها الاقتصادية فقد ظهر ضررها على صحة الإنسان والحيوان، وظهرت العديد من السلالات المقاومة لها، بالإضافة إلى إبادة الحشرات النافعة، وعلى الأخص النحل.

على الرغم من التوجه العالمي للمحافظة على البيئة من التلوث والإقلال من استخدام المبيدات الكيميائية الحشرية وغيرها إلا أن استخدامها في بلادنا وكثير من مناطق العالم ما زال ضرورياً في مكافحة الحشرات الزراعية والمنزلية ، وقد أكدت الدراسات التي أجريت في معظم بلاد العالم أن الأثر المتبقي من المبيدات على الخضار والفواكه هو أعلى من المسموح به، وهذه بدورها تشكل خطراً كبيراً على المستهلك وعلى بيئته. وتشير العديد من الدراسات المحلية والإقليمية والدولية إلى أخطار المبيدات الحشرية وإلى ضرورة ترشيد استخدامها لما تسببه من حالات تسمم حاد ومزمن للإنسان والحيوان والتي أدت، ولا تزال تؤدي إلى تشوهات وسرطانات ووفيات حدثت وتحدث من جراء الاستخدام العشوائي للمبيدات.

هذا وقد شهدت السنوات الأخيرة من القرن العشرين ومطلع القرن الحالي تزايداً ملحوظاً لإنتاج المبيدات الكيميائية في العالم، وأصبحت المبيدات بصورة عامة والحشرية منها بصورة خاصة إحدى المدخلات التكنولوجية لزيادة الإنتاج الزراعي ومكافحة الأمراض المميتة للإنسان والحيوان. والمبيدات عبارة عن المادة الكيميائية

التي تقتل أو تمنع أو تحدد من تكاثر وانتشار الكائنات الحية التي تنافس الإنسان في غذائه وممتلكاته وصحته. والمبيدات شأنها شأن المدخلات الزراعية الأخرى مثل التسميد والمكننة الزراعية وغيرها، تفيد في زيادة الإنتاج ومن المعروف أنه في السنوات الأخيرة أصبح حوالي 56% من سكان العالم يعانون من نقص الغذاء وتزداد هذه النسبة إلى حوالي 79% في دول العالم الثالث، ومع زيادة سكان العالم في عام 2000م إلى 6-7 مليار نسمه، تطلب الأمر زيادة الإنتاج الزراعي، وتعتبر المبيدات الكيميائية إحدى الوسائل الحديثة التي تعمل على زيادة الإنتاج فبالإضافة إلى دورها الكبير في الحد أو القضاء على عدد كبير من الآفات الضارة بالنباتات، فهي أيضاً قادرة على القضاء على الحشرات الناقلة للأمراض.

بينما تفيد بعض الإحصائيات الطبية إلى أهمية المبيدات الحشرية في تقليل نسبة الإصابة التي تنتقل بواسطة الحشرات ففي عام 1939 أصيب أكثر من 100 مليون نسمة في العالم بمرض الملاريا بواسطة حشرات البعوض ونتيجة لاستعمال المبيدات الحشرية لمكافحة البعوض الناقل للمرض فقد قلت عدد الوفيات السنوية من 6 مليون نسمة عام 1939م إلى2.5 مليون نسمة في عام 1959.

كذلك فإن العديد من الإحصائيات تشير إلى الأهمية والحاجة الماسة لاستعمال المبيدات لإنقاذ أرواح الملايين من البشر من جهة وإلى الحد من الخسائر الاقتصادية الناجمة عن ضرر الآفات الحشرية وغيرها من جهة أخرى والتي تصل إلى 75 مليون دولار سنوياً. وتزداد الحاجة إلى استيراد المزيد من المبيدات سنوياً في العالم العربي فقد أشارت الدراسات التي قام بها فريق من الخبراء العرب حول ترشيد واستخدام المبيدات بأن جملة المبيدات المستوردة للعالم العربي عام 1984م بلغت حوالي 73.000طن.

يشار هنا بأن الإنسان منذ القدم استخدم أنواعا من المبيدات الحشرية لزيادة الإنتاج الزراعي فقد استخدم الصينيون مبيدات للحشرات تتألف من الكلس والرماد وخلاصات نباتية، وذلك سنة 1200 ق.م، كما استخدموا الزرنيخ للغرض نفسه كما تم استخدام نبات التبغ لمقاومة بق الكمثرى، وكذلك عرف الفرس البيرثيوم (المستخرج

من نبات الكرايزين)، واستخدموه على نطاق واسع كمبيد حشري. وفى عام 1874م تمكن العالم الألماني زيدلر من تحضير مركب الــ د.د.ت (ثنائي كلور- ثنائي فينيل- ثلاثي كلور إيتان) بالإضافة إلى مجموعة مركبات أخرى ذات فعالية كبيرة، وقد عرفت فاعلية المبيد الحشري الــ د.د.ت على الآفات الزراعية، وعلى الحشرات الناقلة للأمراض مثل البعوض وغيره. بعد حوالي 65 سنة من اكتشافه، وذلك بواسطة أحد الباحثين السويسريين، وقد حضر هذه المادة، وكشف عن أهميتها العالم بايل مولار عام 1939م في مصانع جى جى بسويسرا ونال عليها جائزة نوبل عام 1948م وبذلك بدأ إنتشارها وازدادت إنتاجيتها حتى وصل إنتاج العالم في سنة 1970م إلى 1500 ألف طن، وفى نهاية 1985م وصل الإنتاج إلى 2500 ألف طن، ويعتبر إنتاج المبيدات الحشرية آنذاك المنقذ الفعال من مختلف الآفات الحشرية التي تضر بالإنسان وحيواناته بل ونباتاته، ولكن للأسف فكثيراً ما كان لها نتائج خطيرة خاصة وأن تحللها بطئ، وبالتالي يزداد تركيزها من عام إلى عام سواء في التربة أو في الماء أو أجسام الكائنات الحية لدرجة أن الكثير من الباحثين يعتبرون أن الوسط أصبح ملوثاً بهذه المبيدات الكيميائية، وكأن أول من أشار إلى خطر هذه المواد هو Salman عام 1953م و Ripper عام 1969م.

وعلى ضوء هذه البحوث توضحت الكثير من الحقائق عن تأثير المبيدات وخاصة الــ د.د.ت وغيرها على الخلايا العصبية، وعلى استقلاب الهرمونات الجنسية للحيوانات الفقارية، ومن ضمنها الإنسان؛ ولذلك يعتبر Werster 1969م و Odum 1971م إن هذه المواد يجب أن لا تستعمل أكثر من مرتين، كما أنه لابد من استبدالها بطرائق أخرى غير ملوثة للبيئة أو الوسط الذي نعيش فيه.

كما يمكن لهذه المواد أن تؤدى إلى تطور غير طبيعي لكثير من الكائنات الحية ذات الأهمية الاقتصادية والتي تعيش في الماء، كما تؤدى إلى التقليل من شدة التركيب الضوئي بشكل كبير في الفيتوبلانتكون Phytoplanikton الذي يؤدى بدوره إلى اضطراب التوازن الغازي في الماء " نقص كمية الأكسجين المنحل في الماء " وبذلك يسبب أضرارا للبيئة المائية وأحيائها. ويعتقد الباحثون أنه نتيجة لازدياد تركيز هذه المواد في جسم الإنسان فسوف تظهر في القريب العاجل تغيرات سيئة لدى الإنسان،

والتي أكدتها تجارب الباحثين في مختبراتهم على حيوانات التجارب. وفيما يلي مثال على ازدياد تركيز هذه المواد عند انتقالها بالسلسلة الغذائية للمبيد الحشري الـــ د.د.ت.

استعمل مبيد الـــ د.د.ت في الولايات المتحدة الأمريكية للقضاء على البعوض في مستنقعات Long – Island حيث رشت هذه المستنقعات لعدة سنوات متتالية، وكان تركيز المبيد الـــ د.د.ت قليلاً حتى لا يؤثر على الكائنات المائية الموجودة هناك ولكن عند استعمال هذه المواد الكيميائية غاب عن أذهان الباحثين أنها صعبة التفكك، وتبقى فترة زمنية طويلة محتفظة بسميتها، وقد تم امتصاص هذه المواد الكيميائية من قبل النباتات الموجودة في المستنقعات ثم انتقلت إلى الأسماك التي تعيش على حساب النباتات وبعدها انتقلت إلى نسيج الحيوانات المفترسة التي تأتى في قمة السلسلة الغذائية كالطيور آكلة الأسماك، وكأن تركيز هذه المواد يزداد في أجسام الحيوانات المفترسة فيما يعرف بظاهرة التكبير الحيوي البيولوجى، ونتج عن ذلك موت جماعات منها، والجدول(10-1) يوضح تلك التراكيز وانتقالها بالسلسلة الغذائية (Werster 1996م).

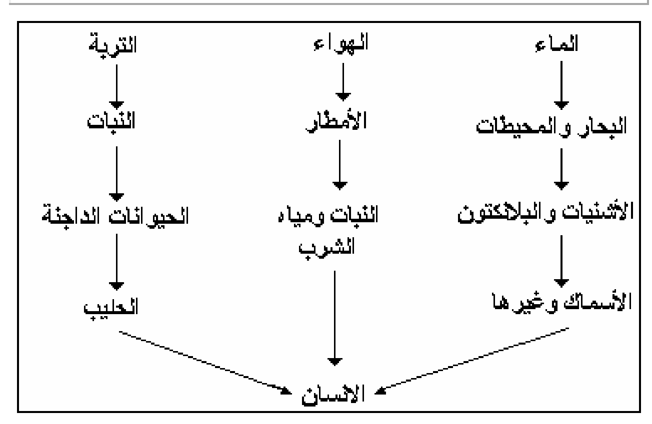
ويلاحظ في هذا الجدول أن تركيز هذه المواد يزداد في الأسماك والحيوانات التي تتغذى عليها، وقد تبين أن لهذه الزيادة آثار خطيرة نذكر منها الآتي:

١- ينخفض مستوى التركيب الضوئي في النباتات المائية، وهو مع ذلك لا يؤثر على كمية الأكسجين في الجو لكنه قد يؤثر على المصادر الغذائية للإنسان حيث أن هذه الكائنات توجد في أسفل السلسلة الغذائية.

٢- يؤثر المبيد الحشري الـــ د.د.ت على تكاثر بعض الحيوانات كالطيور البحرية عن طريق التأثير على هرمونات الجنس مما يؤدى إلى أن تضع هذه الطيور بيضاً رقيق القشرة، وقد أدى ذلك فعلاً إلى نقص في تعداد بعض أجناس هذه الحيوانات إلى حد إنقراض هذه الأجناس.

٣- يوجد المبيد الحشري الـــ د.د.ت في بعض أسماك البحار بكميات تقترب من الكميات التي تسبب قتلاً جماعياً لهذه الأسماك. ويعتبر تحريم أو منع استيراد مثل هذه المبيدات أمراً هاماً، حيث أن هذه المبيدات لا تتحلل في المحيط الحيوي بسهولة.

جدول 10-1 انتقال المبيدات الحشرية بالسلسلة الغذائية لمبيد الـ د.د.ت (التركيز جـزء من مليـون، ppm)		
0.0005	Water	المـاء
0.04	Plankton	البلانكتون
0.23	Silvarside minnow	نوع من السمك
0.94	Sheephead	نوع من السمك
1.83	(Pickerel (Predatony fish	سمك مفترس
2.07	(Needlefish (Predatory fish	سمك مفترس
3.57	Heron	مالك الحزين (يأكل السمك)
3.91	Tern	طائر يتغذى على السمك
6.00	Herring Gull	دجـاج الماء
6.00	(Fish Hawk (osprey	بيوض صقر يأكل الأسماك
22.8	(Merganser (Fish-eating	الإوز المتوج
26.4	(Feed on larger fish)	غراب الماء



الشكل (10-1) يوضح انتقال المبيدات بالسلسلة الغذائية إلى الإنسان

10-2- مصادر تلوث البيئة بالمبيدات الحشرية الكيميائية

تتعدد مصادر تلوث البيئة في البلدان النامية المستوردة لتلك المبيدات، يتركز أهمها في النقاط التالية:

10-2-1- استخدام وتداول المبيدات عشوائياً

مما يؤسف له أن كثير من المزارعين يستخدمون تلك المبيدات دون علمهم بنوع المبيد ولا الاسم التجاري المستخدم بالإضافة إلى ذلك لا يعتمدون على الجرعة الموصى بها من قبل الشركات المنتجة لهذه المبيدات، ويرجع هذا إلى جهل بعض المزارعين بالقراءة والكتابة، ولكن إذا اتبع المزارع التعليمات الموصى بها من قبل الشركات المنتجة للمبيدات، وكذلك توصيات مراكز الإرشاد الزراعي سيساعد في التقليل من عشوائية الاستخدام، علماً بأن بعض المزارعين يتعمدون إضافة المزيد من المبيدات لاعتقادهم أنه كلما زاد التركيز زاد التأثير والفاعلية وهذا ما يزيد من تلوث البيئة.

10-2-2- المبيدات المحظور استخدامها محلياً ودولياً

هذه الظاهرة ذات شهرة ورواج كبير في البلدان النامية حيث أن هذه البلدان تعتبر سوقاً لتصريف تلك المركبات الكيميائية السامة ومع أن بلادنا تقوم بتحريم تداول هذه المبيدات إلا أن المنع والتحريم لا يجد طريقه إلى عصابات التهريب والاتجار بالمواد الكيميائية القاتلة مما قد يسبب حالة تسمم ووفاة بين مستخدميها، ويؤدى إلى أضرار بالغة ومدمرة للبيئة، وقد تم إعداد وإصدار تقرير بالمبيدات المسموح وغير المسموح باستخدامها، وقد صنفت تلك المبيدات في دوائر وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، الجدول (10-2).

10-2-3- الحالات الطارئة أو المفاجئة

هي الحالات التي يتم فيها إنتشار المبيدات في البيئة حال حدوث إنفجارات أو إنتشار أو تسرب للمبيدات من مصانع إنتاجها ومراكز تخزينها، وتشير الدراسات إلى أن هناك حوادث حدثت بالفعل في عام 1976 م في مدينة Sevose الإيطالية، وذلك أثر عمليات التصنيع غير السليمة (تصنيع مادة 5.4.2 ترى كلورفينول) حيث أدت تلك الحوادث إلى تحرر مادة (8.7.3.2 تترا كلورو دينزو ديوكسين) (TCDD) في الهواء مما تطلب الأمر تهجير أهالي المنطقة بكاملها وبذل جهود كبيرة للسيطرة على التلوث،

نتيجة لمثل هذه الملوثات قد يتعرض الكثير من البشر للإصابة بالعاهات المختلفة والأمراض المزمنة بسبب تسرب المواد

السامة من تلك المصانع المنتجة للمبيدات.

4-2-10- المبيدات القديمة

كمبيدات مكافحة الجراد الصحراوي والتي بقيت بعض الكميات منها دون استخدام، وذلك نظراً لانحسار حالة الجراد الصحراوي في المنطقة العربية إضافة إلى وجود أنواع أخرى من المبيدات المختلفة دخلت البلاد عبر مشاريع ثنائية أو مساعدات أو عينات للتجارب. مما جعلها مصدراً ملوثاً نتيجة لمرور فترة زمنية طويلة دون أن تستخدم أو تعدم مما أدى لتحلل البراميل التي تحتويها بفعل موادها الكيميائية، وتكمن خطورتها في حال تخزينها في مستودعات غير مراقبة فنياً وغير ملائمة حيث تعتبر هذه المبيدات أحد مصادر التلوث ، خاصة إذا تسربت إلى التربة بفعل الجاذبية الأرضية مما يخشى أن تصل إلى المخزون الجوفي للمياه وتلوثها.

جدول 2-11 : أنواع بعض المبيدات غير المسموح باستخدامها		
17- No Ratt	9- Efdacon	1- Aldrin
18- Oftanol	10- FLM - Killer	2- basfapon
19- Racumin	11- Furdan	3- BHC
20- Ragifon	12- Fusilade	4- Corbel Quino
21- Rogodial	13- Gamatox	5- Corbel Quino
22- Supracide	14- Kelthan	6- DDT
23- Thidan	15- Krovari	7- Dimecron
24-Zinc Phosphide	16- Miltox Special	8- Efaryl

3-10- تلوث البيئة بالمبيدات الكيميائية الحشرية:

كثرت في السنوات الأخيرة الحوادث الناتجة عن التلوث خاصة بالملوثات الكيميائية، كما كثر أيضاً إلقاء النفايات الكيميائية والمواد المشعة والمعادن ومخلفات مصانع إنتاج المبيدات الحشرية ملوثة بذلك التربة والمياه في دول العالم الثالث، والتي تعتبرها البلدان الصناعية الكبرى مدفناً لنفاياتها وسوقاً لسلعها، وقد أدى ذلك إلى تلوث خطير للغذاء الذي نتناوله والماء الذي نشربه والهواء الذي نتنفسه والتربة التي نزرع ونأكل خيراتها إلى غير ذلك من مقومات الحياة الضرورية التي يمكن أن تتعرض للخطر. ونستعرض هنا أهم ملوثات البيئة، وهى على النحو التالي:

أ- تلوث الغذاء بالمبيدات الحشرية:

يعتبر استخدام المبيدات الزراعية والحشرية أمر ضروري لحماية المحاصيل الزراعية وبالتالي زيادة الإنتاج وخفض كلفته، وأما على الصعيد العالمي فإنها تساعد إلى حد كبير في التخفيف والحد من مشكلات المجاعة التي بدأت تزداد بكثرة وخاصة في الدول النامية، وحسب أراء الباحثين أنه إذا تعرض الإنسان لمتبقيات المبيدات الكيميائية أثناء الاستهلاك اليومي فيؤدى ذلك إلى مخاطر السمية المزمنة والإصابة بالأمراض الخطيرة، كما أن بعض المبيدات الفوسفورية العضوية تؤدى إلى السمية العصبية المتأخرة التي تنتهي بالشلل المزمن. وأحياناً يحدث التلوث بالمبيدات عن طريق الخطأ وتسبب هذه الحوادث أعراضاً حادة أشبه ما تكون بالتسمم الغذائي، كنتيجة للخطأ، كاستعمال المبيدات بدلاً من الدقيق أو تلويثه للأطعمة.

وقد لوحظ خلال السنوات الأخيرة أن معظم حوادث التلوث بالمبيدات تحدث نتيجة لعدم احترام التحذيرات الأولية عند استخدام تلك المواد فوجود نشرة تحتوي التعليمات الواضحة والتحذيرات التي يتوجب اتخاذها عند استعمال تلك المبيدات يعد أمراً ضرورياً وخاصة في البلدان النامية، كما أن فرض رقابة مشددة وقيام الهيئات العامة بوضع المقاييس والمعايير للتأكد من نقاوة تلك المركبات وبيان طرائق استخدام كل مادة لها علاقة في تلوث الغذاء يعد من الأمور الأساسية للوقاية من التلوث بتلك المبيدات. وأخيراً فإن الحيوانات التي تتغذى بغذاء ملوث بمبيد الـــ د.د.ت مثلا تكون

معرضة لظهور الأمراض السرطانية عندها، كما يجب الإنتباه وأخذ الحذر عند استخدام الحليب الملوث بالــ د.د.ت وخاصة عند الرضع، حيث أن الجهاز العصبي عند الرضع والأطفال حساس جداً للتأثر بالمبيدات.

ب- تلوث الماء بالمبيدات

هو إضافة مواد غريبة غير مرغوب فيها يتسبب في تغير نوعية الماء، حيث تعتبر المبيدات الكيميائية أحد الملوثات للماء، تصل إليه من خلال طرائق ووسائل عديدة منها رش أطوار البعوض التي تعيش بالماء، حيث ترش البرك والينابيع والمستنقعات والوديان المملوءة بالماء والجداول الجارية منعاً لتكاثر وإنتشار البعوض وغيره من الحشرات المائية الضارة بالإضافة إلى الطريقة المستخدمة في غسيل متبقيات المبيدات من الأراضي الزراعية بواسطة مياه الأمطار والسيول الموسمية ومياه أبار الري ، إلى جانب صرف أو قذف مخلفات مصانع المبيدات في المصارف والأودية والأنهار، وأخيراً علينا أن **نتذكر** أن الهواء والمطر يعتبران من المصادر المهمة في تلويث الماء بالمبيدات حيث أشارت إحدى الدراسات إلى تقدير كمية المبيدات التي تسقط سنوياً في المحيط الأطلسي مع الغبار بنحو ثلثي طن.

المجموعة الكلورية العضوية تعد من أخطر المبيدات الحشرية الملوثة للماء، حيث أن لها مفعول متبقي طويل الأمد، كما أنها ذات تأثير واسع على عدد كبير من المخلوقات ومنها الإنسان ومن أهم مبيدات هذه المجموعة الــ د.د.ت والألدرين، والأندرين وتصل هذه إلى مياه البحار أو عن طريق المياه المتسربة من الأراضي الزراعية أو عن طريق الجو، ولكن ثبت أن أكثر كمية تصل عن طريق الجو، وذلك عن طريق استخدام الرش بالطائرات، ويفقد في الجو مايزيد على 50% منها، لا يصل مفعولها إلى النباتات، ولكن تتسرب على هيئة جسيمات طيارة مع الأمطار فتلوث مياه البحار.

المبيدات الحشرية الكلورية لا تتحلل بسهولة وتبقى لفترة زمنية طويلة، ولذلك توجد في الأسماك والحيوانات البحرية كميات من هذه المبيدات، وتتركز أساساً في

المواد الدهنية ويزداد على مر السنين تركيز هذه المواد في أجسام حيوانات البحر، وعليه يمنع استعمال هذه المركبات التي لا تتحلل في المحيط الحيوي بسهولة.

ت- تلوث التربة بالمبيدات الحشرية:

كان ولا يزال استخدام المبيدات الحشرية في الأراضي الزراعية من أهم مشاكل تلوث التربة لأنه يؤثر على خصوبتها، ويؤدى في النهاية إلى تلوثها بالمبيدات، ومن المعروف أن المبيدات الكيميائية تؤثر داخل التربة على العديد من الكائنات الحية، ونجد أن مبيد الكربيات في التربة يتحول إلى مركبات النيتروزأمين، وهو يمتص بواسطة بعض النباتات فعند تغذية الحيوان أو الإنسان على تلك النباتات فإن النتيجة النهائية والحتمية للإنسان أو الحيوان هو الإصابة بالسرطان.

10- 4 - تصنيف المبيدات الكيميائية وتأثيرها على البيئة:

صنعت المبيدات الكيميائية الحشرية كسموم ذات تأثير فعال وضار على الوظائف الحيوية للكائنات بمختلف أنواعها وخاصة الضارة منها مثل الحشرات وغيرها. ولكن تأثير هذه المبيدات قد يصل إلى جميع مكونات البيئة بل إلى الإنسان نفسه، وتشير الإحصائيات على مستوى العالم أنه في عام 1992م تسببت المبيدات في حالات التسمم لما يقرب من 25 مليون شخص في الدول النامية، يموت منهم ما يقرب 20 ألف شخص سنوياً. والتسممات منشأها ثلاثة أسباب هي:

١- إنتشار هذه المواد وسهولة الحصول عليها.

٢- استخدامها مهنياً والتعرض لأجوائها.

٣- استهلاك الأغذية المعالجة بها.

ومما يؤسف له أن هذه المبيدات تنتشر بكثرة وخاصة في مدننا وأريافنا بحيث يمكن القول أنه لا يوجد بيت يخلو منها، وكثيراً ما تتجاوز هذه المواد المأكولات الغذائية في المطبخ. والغريب في ذلك أنه أصبح من الأمور السهلة في بلادنا على كل ربة بيت أن تشترى مبيدات الحشرات المنزلية لتكافح بها الصراصير والذباب والبعوض والفئران دون أدنى حرص منها لخطورة ذلك.

قد شاع استخدام العديد من هذه المبيدات في المنازل، ومنها ما يستخدم بالضغط على زر فتنساب المبيدات في صورة رذاذ في جميع أنحاء غرف المنزل، وبعضها الآخر يوجد على شكل أقراص توضع داخل جهاز يعمل بالكهرباء، كما يوضع تحت الأسِّرة طوال الليل ويتصاعد من تلك الأجهزة دخان ذي شكل دائري يحمل بين تلك الدوائر "الدخان السام" الذي يوجه إلى البعوض أو الذباب، ولكن الأمر عكس ذلك حيث أصبح سماً يستنشقه الأطفال والكبار قبل وصوله إلى البعوض، وأصبح جو الغرفة ملوثاً بهذه المادة السامة وتشير التقارير العلمية أن التعرض لمتبقيات تلك المبيدات تسبب التهاب وحساسية في الأغشية المبطنة للجهاز التنفسي للأفراد المعرضين لذلك السم، وقد يتطور ذلك إلى حدوث تغيرات في أنسجة الخلايا التي قد تتحول إلى سرطان في نشاط الخلايا المبطنة للجدار أو في الغدد المخاطية نفسها، وطبعاً هذا يحدث بعد التعرض المستمر لمثل هذه السموم وبتراكيز عالية. ونبين فيما يلي أنواع المبيدات وتأثيرها السمي على الإنسان.

10-4-1- مبيدات الحشرات

آ– مجموعة المبيدات الكلورية العضوية (Organochlorine insecticides):

تكون على شكل مسحوق لا يذوب في الماء لكنها تنحل في المذيبات العضوية وكذلك في الزيوت ولذلك فهي تختزن في الأنسجة الدهنية لجسم المتسمم ولها تأثيرها على المراكز العصبية في النخاع الشوكي والمراكز العصبية في قشرة المخ.

ومن الأمثلة على هذه المركبات مايلي:

١– د. د. ت. (Dichloro- Diphenyl-Trichloroethane (D.D.T.

٢ – كلوردان chlordan　　　٣– توكسافين Toxaphene

٤– أندوسيلفان (Endosulphan (Thiodan

تستعمل هذه المبيدات في القضاء على أنواع عديدة من الحشرات الزراعية والمنزلية وتستعمل أيضاً للقضاء على القمل الذي يصيب الإنسان وكذلك بعض أنواع الحشرات التي تصيب الحيوانات. وهي تدخل جسم الإنسان عند استنشاقها مع الهواء

من خلال الجهاز التنفسي، وعبر الجهاز الهضمي عند تناول الأطعمة والأشربة الملوثة بها، وكذلك عن طريق الجلد عند سقوطها على أجزاء من الجسم وخاصة عند المتعاملين معها كعمال الرش والمكافحة.

التأثير السمي: رغم عدم سميتها الظاهرة للإنسان فهي تتركز في الكبد وتعمل على تحفيز الجهاز العصبي المركزي مؤدية إلى زيادة حساسيته وزيادة ردود الفعل فيه، كما أن كثيراً من العلماء يعزون لها صفات مسرطنة.

ب- مجموعة المبيدات الفوسفورية:

تضم هذه المجموعة عدداً كبيراً من المركبات المعروفة ومن أكثرها شيوعاً المركبات التالية: باراثيون (parathion)، مالاثيون (malathion)، ديبتيركس (dipterex) .

تستعمل مركبات هذه المجموعة لإبادة الآفات الزراعية والأعشاب الضارة ولإبادة الحشرات التي تؤذي الإنسان وتستعمل أيضاً للقضاء على القوارض والديدان الضارة. أغلب مركباتها سائلة أو زيتيه القوام قاتمة اللون تميل إلى الاسوداد لها رائحة نفاذة وكريهة تذوب في المذيبات العضوية لكنها قابلة للذوبان في الماء أيضاً.

التأثير السمي: مركبات الفوسفور العضوية شديدة السمية وخطورتها تكمن في تأثيرها على أنزيمات الكولين استيراز (cholinesterase) الموجودة في الجسم وتثبيط عملها، هذا التثبيط تزداد نسبته باستمرار التعرض لهذه المبيدات (وخاصة عند المتعاملين معها حيث أن قياس مستوى الكولين استيراز في الدم دليل لمعرفة درجة التسمم ، فإنخفاض نشاطها بنسبة 40% يعتبر علامة تسمم خطير.

الباراثيون (Parathion):

مبيد فسفوري عضوي استحضر في فترة الحرب العالمية الثانية واستعمل ولازال يستعمل كمبيد للحشرات والآفات الزراعية ويعتبر من السموم الخطرة على الإنسان في حالة استنشاق رذاذه أو بلعه خطأ أو أنتحاراً أو امتصاصه عن طريق الجلد إذا سقط على جزء من الجسم ويحدث التسمم من الباراثيون عند رشه على المزروعات أو في معامل تحضيره وتعبئته.

يمتص الباراثيون عن طريق الجلد مباشرة مسبباً أعراض التسمم، لأنه ينحل في المواد الدهنية وترتبط سمية هذا المركب من خلال تثبيط أنزيم الكولين استيراز باتحاده معه ومنعه من حلمهة الأستيل كولين الذي يتحرر عند نهايات الأعصاب المستقلة أثناء وصول السيالات العصبية إلى العضلات وبذلك يتراكم الأستيل كولين وبالتالي تصاب العضلات بالشلل والتوقف عن الحركة. مما يعني موت الحشرة إذا كأنت الإصابة كاملة.

ج- مجموعة مركبات الكربامات (Carbamate Group):

من الأمثلة المعروفة لهذه المركبات:

السيفين (Sevin)، الأيزولان (Isolan)، الديميتان (Dimetan)، البيرامات (Pyramat)، الكارباريل (Carbaryl)، البروبوكسول (Propoxur)

تمتلك مركبات هذه المجموعة صفات مشابهة للمركبات الفوسفورية العضوية فهي سوائل بعضها زيتي القوام كريه الرائحة وبعضها يذوب في الماء إضافة للمذيبات العضوية، وتستعمل كمبيدات للآفات الزراعية وللآفات الحشرية.

التأثير السمي: هذه المركبات لها تأثير سمي مشابه لتأثير مركبات الفوسفور العضوية فعملها أيضاً تثبيط أنزيم الكولين استيراز في الجسم إلا أن اختلافها عن مبيدات الفوسفور العضوية هو أن تثبيطها للأنزيم يحدث بسرعة ويكون مؤقتاً ولذلك تظهر أعراض التسمم بها بسرعة من أجل ذلك يجب أن تكون فترة التعرض لهذه المركبات من قبل عمال الرش والمكافحة قليلة بغية تجنب حصول التسمم.

2-4-10- مبيدات الفطريات (Fungicides)

تستعمل هذه المبيدات لوقاية النبات من الإصابة بالفطريات أو القضاء على الفطريات أو الحد من نشاطها فيما إذا كأن النبات مصاباً بها، وهي مركبات معدنية أو عضوية أو لاعضوية التركيب مثل مركبات النحاس، والكبريت، والزئبق العضوي وغيرها. وتستعمل مركبات الدينيتروفينول (dinitrophenol) بكثرة كمبيدات لأنواع من الحشرات والفطريات وكذلك للقضاء على القراد الذي يصيب الماشية ومن الأمثلة عليها: دينوكاب- ب Dinocap- B ، د. ن. و. س. D.N.O.C.

ويحصل التسمم بهذه المركبات عن طريق استنشاق بخارها أو رذاذها أو شربها بصورة عرضية أو امتصاصها عن طريق الجلد عندما يتلوث بها، وتعتبر هذه المبيدات من السموم التي تتراكم في الجسم والتي تسبب زيادة في معدل الاستقلاب وبذلك قد تحدث الوفاة.

10-4-3- مبيدات الأعشاب الضارة (Herbicides)

بعض مركبات هذه المجموعة لها القدرة على القضاء على نوع معين ومحدود من الأعشاب التي تصيب المزروعات وبعضها الآخر لها القدرة للقضاء على جميع النباتات والأعشاب وتستعمل هذه عادة لتنظيف الشوارع والطرقات الزراعية من النباتات التي عليها وكذلك لتنظيف خطوط سكك الحديد وغير ذلك من الاستعمالات.

ومن الأمثلة عليها: الباراكوات Paraquat و الدياكوات Diaquat هذه المركبات قابلة للإنحلال في الماء ويعتبر الباراكوات أشد سمية من الدياكوات فله أثر ضار على الجلد والعيون والأنف والفم وكذلك على الجهاز التنفسي والقناة الهضمية، السائل المركز من الباراكوات يحدث التهابات وتقرحات في الأنسجة الجسمية.

10-4-4- مبيدات القوارض (الفئران والجرذان) Rodenticides

تمتلك بعض مركبات هذه المبيدات قدرة للقضاء على القوارض والحيوانات الأليفة وحتى على الإنسان أن أساء التعامل معها فقد استعمل الزرنيخ والإستركنين في هذا المجال منذ القدم ، لكن نظراً لخطورتها على الإنسان والحيوانات المفيدة له قل استعمالها في الوقت الحاضر ووجدت مبيدات أخرى للقوارض ذات تأثير مانع للتخثر مثل الوارفارين (warfarin) وهو أحد الأدوية المستعملة طبياً لأنه عند دخوله الجسم يعمل على تثبيط عملية تكون البروثرومبين المهمة في تخثر الدم.

10-4-5- المبيدات الزرنيخية

عرفت مركبات الزرنيخ منذ القدم ولها استعمالات عديدة ومازالت تستعمل بعض مركباته للقضاء على النمل والفطريات والأعشاب الضارة وكذلك الفئرأن والجرذأن. كما تستعمل بعض مركبات الزرنيخ في صناعة الأصباغ والخزفيات ومساحيق التجميل وغيرها. يعتبر ثلاثي أكسيد الزرنيخ من أشهر هذه المبيدات

اللاعضوية وكذلك أرسينات النحاس (Copper Arsenate) المعروف بأخضر باريس.... وغيرها الكثير ولها أسماء تجارية كثيرة و فوسفيد الزنك (zinc، Rat poison phosphide) الذي يكون على هيئة مسحوق رصاصي اللون مائل للسواد يكثر استعماله في المنازل كمبيد للفئران والجرذان.

ويحدث التسمم عن طريق تناول طعام ملوث بالسم وهو بعد تناوله يتفاعل مع حمض كلور الماء الموجود في المعدة فيتكون غاز الفوسفين (AsH_3) وهو غاز سام.

10-4-6- المبيدات السيانيدية

مركبات هذه المجموعة لها أثر سريع للقضاء على الحشرات (الذباب، البعوض، الصراصير، وغيرها) كما تستعمل أيضاً للقضاء على القوارض كالفئران والجرذان. ومن الأمثلة التي تحتوي على مركبات الثيوسيانات: الليثان والثانيت والتأثير السمي لهذه المركبات يعود لمادة السيانيد التي تنطلق نتيجة تأثير بعض الأنزيمات الموجودة في الجسم فتؤثر على عوامل التأكسد في خلايا الجسم مما يسبب عدم قدرة الخلايا على الحصول على حاجتها من الأكسجين بالتالي يحدث نقص الأكسجين للخلايا سبباً في اختناق الخلية وموتها.

10-5- سمية المبيدات الكيميائية الحشرية

إن سمية هذه المواد تتعلق مباشرة بصفاتها الفيزيائية الكيميائية وخاصة تطايرها وإنحلالها وثباتها، ويساعد تطايرها على دخولها إلى الجسم عن طريق الرئة وخاصة في أوقات الحر، ويستدعي ذلك توافر الأقنعة الواقية أثناء التعامل معها، ولها قابلية للإنحلال في الدهون الأمر الذي يسهل دخولها من خلال البشرة مما يتطلب استعمال قفاز يحمى اليدين، ويتمركز هذا النوع من السموم في الأنسجة الغنية بالشحوم وخاصة الجهاز العصبي، وأما ثبات المادة السامة فيؤدى إلى استمرار الخطر لفترة طويلة، ويستوجب ذلك حجب المحصول الزراعي عن الاستهلاك لمدة طويلة منعاً لتعرض المستهلك للتسمم. وتعتبر درجة الحرارة المرتفعة وخاصة أثناء النهار وبالذات في فصل الصيف من أهم العوامل التي تعمل على زيادة خطر التسمم، وهى ملاحظة يجب الأخذ بها عند وضع التشريعات الخاصة باستعمال المبيدات الحشرية. ويلاحظ أنه عند

صنع المبيدات في المعمل فهي تنتج بشكل سموم مركزة، وبأعلى نقاوة ممكنة اقتصادياً وتعتبر قوته 100% إلا أنه يحضر من المبيدات المركزة مستحضرات مختلفة جاهزة للاستعمال المباشر بعد تخفيفها والغريب أن المنتجين لهذه المواد لا يصرحون إلا عن سمية المادة النقية رغم أن واجبهم أن يحددوا أيضاً المواد المضافة إلى المادة الفعالة حيث أن خطر هذه المواد المضافة يكمن في أنها قد تزيد من سمية المركب الفعال.

10-6- طرائق نفاذ وتأثير المبيدات الكيميائية الحشرية:

تنتقل مبيدات الحشرات عن طريق نوعين من التسمم، هما التسمم التلامسي والتسمم المعدي. فالتسمم التلامسي له القدرة على النفاذ من خلال الغطاء الخارجي للحشرة أو قشرة بويضاتها ليصل إلى الأنسجة الداخلية، وبعضها الآخر يصل من خلال الفتحات التنفسية الخارجية. ويعتقد بأن التفاعل بين المبيد والطبقات الدهنية يلعب دوراً هاماً في إحداث التسمم. والمبيدات التلامسية تكون في الصورة الغازية فتصل إلى الحشرة محمولة بالهواء أو في صورة رذاذ يسقط على الحشرة مباشرة أو يسقط على الأسطح المجاورة، وأما مبيدات التسمم المعدي فهي المبيدات التي يحدث تأثيرها بعد أن تتناولها الحشرة في غذائها.

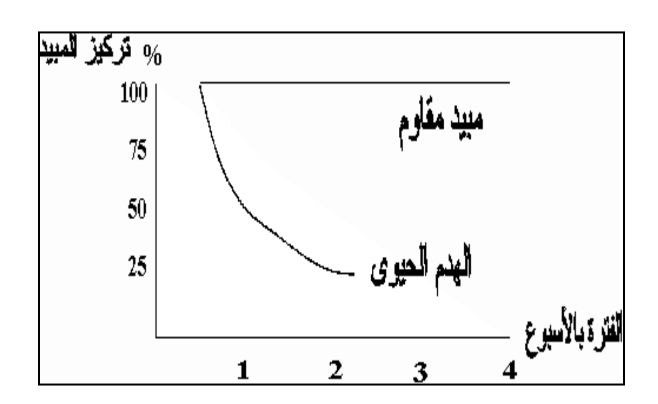
10-7- تسمم الإنسان وحيوانات التجارب بالمبيدات الحشرية:

قام أحد الباحثين في الولايات المتحدة الأمريكية بتجربة تؤكد خطر التسمم بالمبيدات. وكان قد غمس الباحث يديه في محلول الـــ د.د.ت ثم ترك المحلول يتبخر من بين يديه فظهرت أعراض التسمم بعد عشرة أيام، وهى إحساسه بثقل في الأطراف و رجفان واعترته حالة من الإنحطاط والأرق، ولم ينج من هذه الأعراض إلا بعد عدة شهور، وقد أشارت العديد من الدراسات إلى أن جميع المزارعين يستخدمون المبيدات الكيميائية الحشرية بمختلف الأنواع على الخضار والفواكه، ويقطفونها قبل فترة الأمان المسموح بها، ووجد أن 50% من العينات التي درس بها الأثر المتبقي من المبيد تحوي أكثر من الحد المسموح به، والذي يقــدر بحوالي 1 ملغ/ كغ.

فمن خلال التجارب العلمية التي أجريت تأكد أن المبيدات الحشرية من أهم الملوثات الكيميائية المسببة للسرطان. فها هي الوكالة الدولية للأبحاث السرطانية قد

أعادت النظر في 45 مبيداً حشرياً وفطرياً مستخدمة على الآفات الزراعية، وقد وجد أن 11 مبيداً منها ذات تأثير مسرطن على الحيوان، وفى بلادنا تستخدم المبيدات سواء الممنوع دولياً أو المسموح منها بشكل عشوائي يضر بالبيئة ومكوناتها، وهناك العديد من الأمراض التي تعزى إلى المبيدات ومنها سرطان الدم. فقد أشارت إلى ذلك دراسة سويدية نشرت في المجلة الطبية البريطانية في إحدى أعدادها عام 1987م، كما أكدت العلاقة بين أحد المبيدات والذي يطلق عليه اسم (5.4.2− ت) وبين نشوء الأمراض السرطانية في الغدد المفرزة حيث أن خطرها يرجع نتيجة ذوبانها في الدهون، ولكنها لا تخزن في الدهون فقط وإنما تتحرر من مخازنها في الدهون ببطء وتلعب دوراً خطيراً في إحداث خلل في التوازن الهرموني للإستروجين، ويؤدى ذلك إلى زيادة معدلات حدوث الطفرات الخلوية في عملية نشوء وموت الأجنة.

من أهم الملاحظات حول تصريف سوائل الرش والمغاطس المستخدمة لوقاية الحيوانات من الطفيليات هو أن يكون تصريفها بعيداً عن المزروعات ومجارى المياه ومصادر المياه الجوفية التي تستخدم للري والشرب حيث أن لذلك خطورة كبيرة وهي تسرب سموم المبيدات الحشرية إلى الإنسان أو الحيوان أو الحياة المائية وتعتمد نهاية هذه المركبات في التربة على قدرة الأحياء المجهرية على هدمها حيث تحتاجها كمصدر للطاقة والكربون والنيتروجين، كما أن قابلية هذه المركبات على التحلل تختلف حسب تركيبها الكيميائي، ويوضح الشكل (10-2) الفروق بين مدى الهدم الحيوي لمركبين أحدهما سهل والآخر صعب التحلل فالمركبات الفوسفورية تتأكسد بسرعة ، لتفقد محتواها السمي. أما مركبات الكلور العضوية تبقى لفترة زمنية أطول قد تصل إلى عدة أسابيع أو إلى عدة سنين، وتعتمد هذه المركبات في مقاومتها على عدد ذرات الكلور في تركيبها فزيادة ذرة كلور واحدة تؤدى إلى زيادة الوقت اللازم لتفكيكها في التربة. فمثلاً ينتهي مفعول مبيد الأدغال (D − 4,2) خلال أربعة أسابيع في حين أن زيادة ذرة من الكلور تؤخر نهاية مركب(D − 4,2) إلى 30 أسـبوعاً، والجـدول (10-3) يبين المدة اللازمة لتلاشى 75-100% من فعالية المبيدات العضوية في التربة، وهذا ما أثبتته بعض الدراسات الحديثة.



الشكل 10-2 تفكيك المبيدات الحشرية في التربة

جدول 10-3 المدى اللازم لتلاشى 75-100% من فعالية المبيدات العضوية في التربة	
المبيـــــــــد	الوقت اللازم لتلاشى
المركبات الكلورينية	
د.د.ت	4 سنوات
اندرين	3 سنوات
كلوردوان	5 سنوات
هبتاكلور	سنتان
لندان	سنتان
المركبات الفسفورية	
ديازينون	12 أسبوع
مالاثيون	أسبوع واحد
باراثيون	أسبوع واحد

وكما دلت الدراسة أن مدى الهدم الحيوي للمبيدات الحشرية في التربة يعتمد على توافر الظروف المناسبة للنمو الميكروبي كوجود العناصر الغذائية الأخرى مثل

النيتروجين والفوسفور والكبريت وتوافر العدد الميكروبي البدائي الذي يساعد على سرعة التحلل في البداية لذا فإن التربة ذات المحتوى العالي من المواد العضوية " الدباليه " تكون أكثر كفاءة في إنهاء فعالية المبيد الكيميائي الحشري.

8-10- التوصيات والمقترحات

١- لا يجوز استخدام أي مبيد حشري أو غيره في الزراعة أو في مكافحة الحشرات الطبية والبيطرية دون أن يكون مرخصاً قانونا، ولا يجوز الترخيص إلا بعد خضوعه لعدد من الشروط التي تحدد أو تقرر خلو تلك المادة المرخصة من تأثيرات ضارة على الصحة العامة وسلامة البيئة.

٢- تحديد الزمن الفاصل ما بين استخدام المبيد ووقت الجني (القطاف) حيث يعد عاملاً هاماً من عوامل الوقاية.

٣- ضرورة وجود العناصر الغذائية في التربة مثل النيتروجين والفسفور والكبريت وتوافر الأحياء الدقيقة الميكروبية من فطريات وبكتيريا لغرض سرعة تحلل، وهضم المبيدات المتراكمة في التربة حيث أن التربة ذات المحتوى العالي من المواد العضوية (الدبالية) تكون أكثر كفاءة في إنهاء فعالية المبيد الحشري.

٤- يجب تصريف سوائل الرش والمغاطس المستخدمة لمكافحة الطفيليات على الحيوانات البيطرية بحيث يكون تصريفها بعيداً عن المزروعات ومجارى المياه ومصادر المياه الجوفية، وذلك لخطورة تسرب المبيدات الحشرية إلى الإنسان والحيوان والحياة المائية.

٥- عند التفكير في بناء مجمع لمخازن المبيدات الكيميائية الخاصة بالدولة أو القطاع الخاص يجب أن يكون طبقاً للمواصفات العالمية بحيث يكون بعيداً عن المناطق الآهلة بالسكان، وبعيداً عن مساقط المياه ومجاري الأنهار والبحيرات .

٦- عدم السماح بعقد أي اتفاقيات دولية أو إقليمية هدفها وجود كمية أو نوعية من مختلف المبيدات الكيميائية لأي ظرف أو سبب، كما يمنع قبول أي كمية أو نوعية تدخل البلاد على شكل هبة أو مساعدة أو إعانة إلا بعد الرجوع إلى الجهات

المختصة بالبلاد مثل وزارات الصحة والزراعة والبيئة ومراكز البحوث الزراعية و الإرشاد الزراعي وذلك لمعرفة الحاجة لها.

٧- عدم السماح بدفن المبيدات القديمة أو التي تم الاستغناء عنها في الأراضي الزراعية أو بالقرب من الأنهار ومصادر المياه المستعملة للري أو للشرب تلافياً لحدوث كارثة بيئية كبيرة، حيث أصبحت من أهم المشاكل البيئة في الوقت الحاضر للعديد من الدول ويجب العمل وفق مقترحات وتعليمات منظمة الأغذية والزراعة التابعة للأمم المتحدة لحل مثل تلك المشكلة.

٨- تضافر الرقابة الجادة على استيراد المبيدات بمختلف أنواعها بين جهات الاختصاص والجهات المعنية على أن تكون هناك جهة مسؤولة عن تحديد مواصفات المبيدات وفقاً للمعايير الدولية لسلامة البيئة، وتكون هي المعنية بإعطاء الموافقة الرسمية باستيراد المبيدات.

٩- ضرورة وجود مخابر لتحليل عينات المبيدات الزراعية وغيرها سواء كانت المستوردة أو المصنعة محلياً، وذلك لمعرفة كفاءتها ومطابقتها للمواصفات القياسية المرغوبة ومعرفة أثرها السام على البيئة، ويجب وجود مثل هذه المخابر في جميع المحافظات.

١٠- عدم استخدام المبيدات الجهازية لمكافحة آفات الخضار والنباتات العشبية التي تؤكل نيئة نظراً لبقائها فترة طويلة بين عصارة الأوراق وصعوبة التخلص منه إلا بعد انتهاء فعالية المبيد، وكما أن التقليل من عدد الرشات المستخدمة للمكافحة وسيلة للحد من مخاطر التلوث.

١١- اتباع طريقة الرش الجزئي للمساحة المطلوب رشها، وذلك برش صف من الأشجار الشديدة الإصابة، وترك صف أو عدة صفوف بدون رش وانتقاء بعض الأشجار على مسافات محددة ورشها، وذلك ضماناً لبقاء العدد الاحتياطي من الأعداء الحيوية على الأجزاء غير المرشوشة بالإضافة إلى أنه يساعد على خفض التلوث بالمبيدات.

١٢- إمكانية استخدام بدائل المبيدات الحشرية، وذلك باستخدام المكافحة (البيولوجية المتكاملة) مثل:

أ- استخدام المفترسات والطفيليات والطيور والأسماك في مكافحة الحشرات.

ب- استخدام الطرائق والمواد المسببة لعقم الحشرات.

ج- استخدام المكافحة الميكروبية، وذلك بإنتاج مستحضرات في عدة أشكال " مساحيق قابلة للذوبان ".

د- استخدام المواد الجاذبة والطاردة. إذ يمكن استخدام هذه المواد في المصائد الخاصة بذلك، ومن أهم نتائجها أنها تفيد في دراسة التاريخ الموسمي للحشرة، وفي عملية التنبؤ، وتقدير الحد الحرج للإصابة المستخدمة في تطبيقات المكافحة المتكاملة.

١٣- يجب على المزارعين وغيرهم من مستخدمي المبيدات إشعار النحالين بإغلاق مناحلهم مسبقاً قبل إجراء عمليات الرش بالمواد الكيميائية تلافيا للأضرار التي تلحق بالنحل.

١٤- توعية المزارعين بمخاطر المبيدات التي يستخدمونها، كما يجب اللجوء إلى الجهة الإرشادية الزراعية أو الجهاز الفني المختص بوقاية المزروعات في وزارة الزراعة ومراكز البحوث الزراعية، وذلك للمساعدة في تحديد الإصابة واختيار المبيد المناسب والموصى به وتحديد عدد مرات الاستخدام والزمن الفاصل بين كل رشة وأخرى، وكذلك معرفة الاحتياطات اللازم اتخاذها أثناء استخدام وتداول المبيد الموصى به، حيث أن عامل توعية وتثقيف المزارع أو المستهلك لكيفية التعامل مع هذه السموم يعد من الأمور الضرورية لحماية البيئة من التلوث.

الفصل الحادي عشر

النفايات الخطرة و التسمم الكيميائي

Chemical Toxicity & Hazardous Waste

11-1- ماهي النفايات الخطرة

إن التطور الصناعي الهائل الذي شهدته المجتمعات البشرية خلال القرون الأخيرة، كان على حساب الاستنزاف الكبير للموارد الطبيعية وتغيير المواصفات الطبيعية الأساسية للماء والهواء والتربة ، إضافة إلى طرح العديد من النفايات الكيميائية للصناعات والنشاطات الأخرى إلى مكونات البيئة المختلفة بغية التخلص منها.

لكن المشكلة الرئيسية في هذا الموضوع كانت نتيجة الاختيار غير المدروس لمواقع التخلص من النفايات، و دون الانتباه إلى تأثيرهذه النفايات على التربة وما ينتج عن ذلك من تأثر المياه الجوفية وتغير في التركيب الكيميائي لماء الجريان السطحي إلى الجداول والبحيرات، وحتى في بعض الحالات حدوث التأثير المباشر لهذه النفايات على السكن. حيث إنه اتخذت القرارت الهندسية بهذا الشأن دون التخطيط لكيفية التعامل أو طريقة المعالجة أو معرفة أسلوب التخلص الأمثل من هذه النفايات. فعلى مستوى الشركات الصناعية أو المعامل تطلب الأمر اتخاذ قرارات سريعة وغير سليمة من قبل مهندسي الطبقة الوسطى والتشغيل في نهاية مراحل الإنتاج. وهكذا نجد أن مهندسي الإنتاج وجدوا حل مشكلة التخلص من نفايات الإنتاج من خلال ردم أو إلقاء هذه النفايات خارجاً دون أي مسؤولية.

11-2- تقدير حجم المشكلة

لقد تطور مصطلح النفايات الخطرة على مرِّ السنين بشكل غير واضح، نتيجة لأن المجوعات المختلفة كان لها العديد من المعايير لتصنيف النفايات. يتم تعريف النفايات الخطرة وفقاً لدرجة القابلية للاشتعال أو التآكل أو التفاعل أو السمية. يشمل

هذا التعريف الأحماض والمواد الكيميائية السامة والمتفجرات وغيرها من النفايات الضارة أو يمكن أن تصبح ضارة لاحقاً. يتم استبعاد النفايات المشعة من النفايات الخطرة، لأنه على الرغم من خطورتها الواضحة إلا أن طرائق إنتاجها والتعامل معها، و تجهيزها والتخلص منها، تختلف عن النفايات غير المشعة.

إن المعايير الأربعة لتحديد خطورة النفايات هي قابلية الاشتعال والتآكل والفاعلية والسمية وهي التي من خلالها يقرر لو كانت المادة المدروسة ستدرج ضمن قائمة النفايات الخطرة أو لا. لذلك فقد وضعت اختبارات لتحديد مستوى قابلية الاشتعال مثلاً من خلال قياس درجة حرارة الوميض. ترد مواد مثل البنزين بشكل واضح ضمن هذه القائمة. أما التآكل فهو قدرة مادة كيميائية لتتفاعل مع المواد الشائعة، من مثل تفاعل حمض الكبريت مع الفولاذ . وتعرف الفاعلية بقابلية المواد للتفاعل في ظل الظروف العادية، من مثل تفاعل الصوديوم مع الماء . أما المعيار الأكثر صعوبة فهو تحديد السمية . فمن أجل تحديد السمية لمركب ما ، نحن بحاجة لتحديد السمية لبعض الكائنات الحية، ومدى سرعة التسمم، وما هو التأثير الذي يعتبر تأثيراً ساماً ؟ عادة ما يتم تعريفه على أساس تأثيره على البشر، بالإضافة لذلك السمية للنبات. و إمكانية حدوث التركيز الأحيائي (وهي قدرة المركب الكيميائي على زيادة تركيزه أثناء إنتقالنا للأعلى ضمن السلسلة الغذائية) الذي لا يقل أهمية عن ذلك. غالبا ما يتم تحديد السمية للإنسان على أساس التجارب على الحيوانات، ويتم التعبير عن هذه النتائج من حيث الوفاة الناجمة لبعض الكائنات الحية نتيجة جرعة عالية من السمية .

يتم قياس كل من الجرعة المميتة والتركيز المميت من خلال حيوانات التجارب في المخابر لتحديد السمية (الموت) الذي تتسبب به بعض المواد الكيميائية.

إن المواد الكيميائية ذات القيم المنخفضة لكل من الجرعة المميتة والتركيز المميت تم اعتبارها على أنها مواد سامة للإنسان ، وتم تصنيفها ضمن قائمة المواد الكيميائية السامة والنفايات الخطرة. فقد إفترض أن التأثير السمي على الأسماك أو فئران التجارب (مقدراً بواحدة ملغ من المادة السامة لكل كغ من وزن الجسم) يتطابق

مع تأثيرها على الإنسان. مع غياب التجارب البشرية. إذ إن هذا الافتراض لن يختبر أبداً.

أما المعيار الآخر لتحديد المادة الكيميائية لو كانت ستدرج ضمن قائمة المواد الكيميائية الخطرة أو لا، فهو افتراض المادة مسرطنة. فالعديد من المواد العضوية الطيارة لا يمكن اعتبارها مواداً سامة من خلال الملامسة أو البلع في حين أنها مواد مسرطنة شديدة، لذا تعد مواداً خطرة.

يسمح الارتشاح بإنتقال النفايات الخطرة إلى منابع المياه الباطنية، و يتيح جريان المياه السطحي الملوث وصول التلوث إلى الجداول والبحيرات.

وأيضاً فإن معظم النفايات الخطرة يتم إنتاجها والتخلص منها في مناطق يعتمد سكانها على مياه الينابيع كماء الشرب. حيث تقبع الينابيع والآبار تحت تلك المناطق التي تنتج النفايات. لذلك فإن مشكلة النفايات الخطرة ترتبط باعتبارين مهمين:

١- يتم إنتاج النفايات والتخلص منها في مناطق هطول الأمطار.

٢- يتم إنتاج النفايات في مناطق يعتمد سكانها على الينابيع للتزود بماء الشرب.

3-11- التعامل مع النفايات ومعالجتها

إن للتعامل مع النفايات ومعالجتها أهمية خاصة من حيث تبدأ النفايات الخطرة رحلتها من مكان التصنيع إلى أمكنة التخزين الطويلة الأمد والآمنة.

يمكن بشكل مثالي تحويل النفايات إلى وضع متوازن أو نزع السمية أو تحويلها إلى شكل أقل ضرراً عبر مراحل معالجة شبيهة بالآتي:

التثبيت والتوازن الكيميائي: في هذه المراحل يتم خلط مواد كيميائية مع النفايات الطينية، ثم يضخ المزيج على الأرض حتى يتصلب في غضون بضعة أيام أو أسابيع. يكون الناتج عبارة عن شبكة كيميائية تقوم بإمساك النفايات والملوثات مثل المعادن الثقيلة التي من الممكن أن ترتبط ضمن معقدات غير منحلة.

حيث تقوم مركبات تشبه الإسفلت بتغليف جزيئات النفايات، في حين يشكل الطين والإسمنت روابط كيميائية حقيقية مع المواد المحاصرة.

يقدم التوازن الكيميائي حلاً بديلاً عن الطمر في الأرض ونقل كميات كبيرة من النفايات الخطرة، وهو مناسب خصوصاً لمعالجة أحجام كبيرة من النفايات الممددة.

11-4- **نقل النفايات الخطرة**

تشمل النقاط الرئيسية ضمن نقل النفايات الخطرة كلاً من تدريب العمال وتوفير السلامة والأمان الكامل لهم، والتسجيل الخاص لعربات النقل. و تتضمن التدابير الوقائية للتعامل مع النفايات الخطرة، مثل ارتداء القفازات وأقنعة الوجه والألبسة الواقية، بالإضافة إلى تسجيل أدوات التعامل مع النفايات للتحكم بالاستخدام المستقبلي، فمثلاً الشاحنات التي تقوم بنقل النفايات الخطرة اليوم لن تقوم بنقل البضائع إلى السوق غداً. تقوم الشركات الناقلة بإعادة الترخيص وفحص التجهيزات ضمن جدول زمني محدد في إطار البرنامج الكلي، للتأكيد على النقل السليم للنفايات الخطرة.

يعتبر نظام المتابعة من البداية حتى النهاية المفتاح الرئيس للإدارة المناسبة للنفايات الخطرة. تنظم بوليصة الشحن أو بطاقة المتابعة بشكل مثالي لحاويات النفايات وتصف كل شيء ابتداءاً من المحتوى وصولاً إلى الجهة المستلمة.

تسلم نسخ من قوائم الشحن إلى المنتجين والمسؤولين، وبذلك فإن جميع الجهات سوف تعلم بوصول الشحنة إلى وجهتها النهائية في الزمن المحدد.

11-5- **الحرق**

إن الحرق عبارة عن عملية مضبوطة تستخدم من أجل تحويل المخلفات إلى كتل أصغر وأقل سمية أو مواد أقل ضرراً. حيث تجرى عملية الحرق ضمن محارق خاصة مدروسة ومصممة خصيصاً لهذا الغرض. إن النواتج الرئيسية لعملية الحرق هي غاز ثنائي أكسيد الكربون والماء والرماد، لكن وجود العناصر الأخرى المرتبطة بالمادة العضوية سوف تنتج مركبات تحتوي الكبريت والآزوت والهالوجينات.

عندما تحتوي نواتج الاحتراق الغازية من عمليات الاحترق على مركبات غير مرغوب فيها، فإنه يجب أن تجرى معالجة ثانوية لتخفيض تراكيزهذه المركبات إلى الحد المقبول قبل تحريرها إلى الغلاف الجوي.

إن نواتج الحرق من الرماد الصلب تعتبر أيضا ذات أهمية بيئية ، ويجب أن تبلغ أقصى حد مقبول. إن ميزات الحرق كأداة للتخلص من النفايات الخطرة تكمن فيما يأتي:

١- إن حرق النفايات بالوقود عبر طريقة مضبوطة تم إجراؤها عبر العديد من السنوات، والتقنيات الأساسية لهذه العملية متوفرة وقد طورت بشكل جيد، إلا أن هذا لا يشمل عمليات تفكيك بعض المواد الكيميائية الغريبة.
٢- يمكن تطبيق الحرق على نطاق واسع من أجل المركبات العضوية ويمكن تنفيذها من أجل معالجة حجوم كبيرة من النفايات السائلة.
٣- إن الحرق هو أفضل طريقة معروفة من أجل التخلص من النفايات الممزوجة.
٤- إن الحرق هو عبارة عن طريقة ممتازة من أجل التخلص من النفايات البيولوجية الخطرة من مثل مخلفات المشافي.
٥- لا تتطلب مساحات واسعة ومكلفة من الأرض.

أما سلبيات هذه الطريقة فهي:

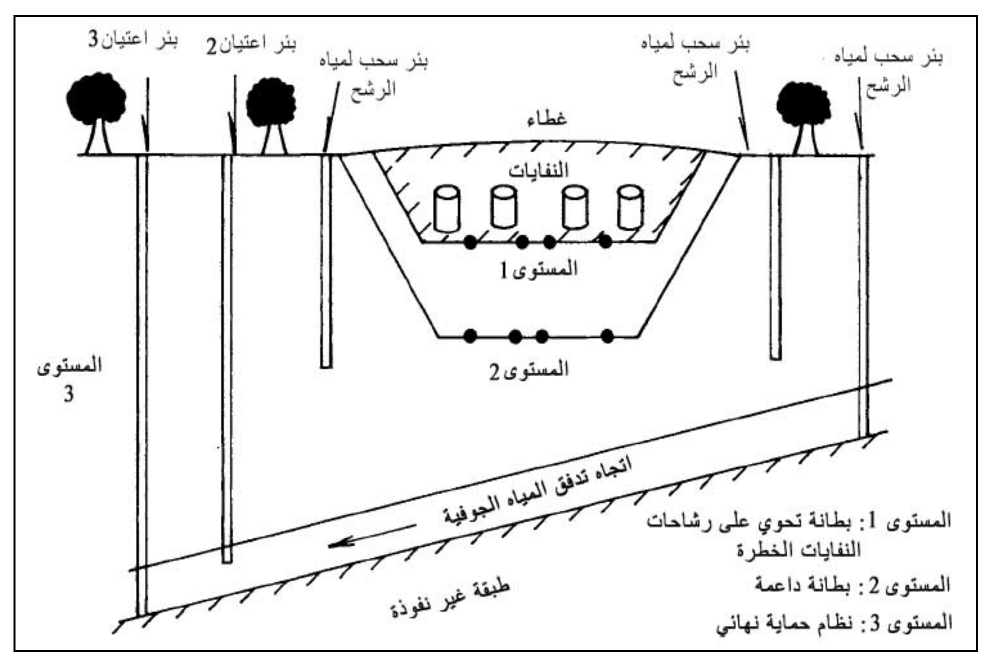
١- تميل التجهيزات لتصبح أكثر كلفة من الحلول البديلة، و يجب أن تطابق العملية المتطلبات التنظيمية المتشددة من أجل ضبط والحد من تلوث الهواء.
٢- يجب التخلص من الحد الأدنى من النفايات والتي تبقى على شكل رماد، لا يعني أنها سامة أو غير سامة ولكن يجب أن يتم التخلص منها بطريقة مناسبة مع أقل قدر ممكن من التلوث للبيئة.
٣- في حال لم يتم الضبط بواسطة تقنيات التحكم بالتلوث فإن الغازات والجزيئات الناتجة عن الاحتراق من الممكن أن تكون خطرة على الصحة وقد تسبب أضرار للمتلكات.

إن قرار اختيار الحرق أداة للتخلص من نوع معين من النفايات يعتمد على التأثير البيئي مقارنة مع الحلول الأخرى. بالإضافة إلى تكلفة الحرق مقارنة مع البدائل البيئية. أما إذا احتوى غاز النفايات على مواد عضوية قابلة للاحتراق، فإن الحرق للتحويل إلى رماد تتم كمرحلة أخرى من عملية التخلص من النفايات. وعندما تكون كمية المواد القابلة للاحتراق في المزيج أقل من الحد الأدنى للاشتعال، فيجب عندها أن

تضاف كميات صغيرة من الغاز الطبيعي أو أي وقود مسرع للاشتعال حتى يتواصل الاشتعال ضمن المحرق. إن الاعتبارات الاقتصادية مهمة جداً في اختيار أنظمة الاحتراق بسبب الكلفة المرتفعة للوقود المضاف.

6-11- مقالب النفايات الخطرة

يجب أن يتم تصميم وتنفيذ مكبات النفايات الخطرة بحيث تضمن الحماية و السلامة والصحة الشخصية والبيئية. ويوضح الشكل (12-1) المستويات الثلاث للحماية التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبارأثناء تصميم مكبات النفايات الخطرة.



الشكل (11-1) مخطط توضيحي لمكب النفايات الخطرة وطبقات الحماية الثلاث.

النظام الرئيسي عبارة عن بطانة غير نفوذة (من الطين أو مواد صنعية) ترتبط بنظام معالجة ومجموعة ترشيح. ويمكن تخفيض الارتشاح من خلال تغطية المكب بمواد عازلة، وتوضع بشكل مائل كاف لجريان الماء ولمنع تشكل برك مائية. إن الهدف من التغطية هو منع ماء المطر والثلج الذائب من دخول التربة وأن ترشح إلى حاويات النفايات، أما في حال وصول الماء إلى حجيرات التصريف، فيجب أن يجمع ويعالج بأسرع وقت ممكن.

إن ميل الانحدرات الجانبية التي تغطي المكبات يجب أن لا يكون أكثر من 1:3 لتخفيف التوتر على مواد البطانة. كما يجب بداية إجراء الأبحاث والفحوصات لطائفة من البطانات الصنعية مع التركيز على قوة البطانات وتوافقها مع النفايات و التكاليف الاقتصادية والعمر الافتراضي لهذه البطانات. ولهذه الغاية من الممكن أن تستخدم بطانات من المطاط أو الإسفلت أوالإسمنت أومن أنواع مختلفة من البوليميرات مثل البولي فينيل كلوريد (PVC) أو غيره.

يجب أن يتم تصميم نظام جمع مياه الغسل بشكل محيطي ليساعد على دفع المخلفات إلى المضخات من أجل عملية الاستخلاص إلى السطح وعمليات معالجة لاحقة.

يتم تجهيز أنابيب بلاستكية أو رمل وحصى لتقوم بنقل مياه الغسل إلى محطة الضخ تحت أرض المكب. ثم تقوم مضخة أو أكثر بتوجيه ماء الغسل الذي تم جمعه إلى السطح حيث تتوافر مجموعة واسعة من التقنيات الخاصة بمعالجة المخلفات.
بالإضافة لذلك، لا بد من وجود نظام حماية ثانوي يتكون من حاجز آخر لتوفير نسخة احتياطية لنظام جمع ماء الرشح. أما في حال فشل النظام الأساسي، فإن نظام الجمع الثانوي ينقل الارتشاح لمحطة الضخ، والتي بدورها تقوم بضخ مياه الصرف إلى السطح لتتم معالجتها.

ومن المستحسن أيضا وجود نظام حماية نهائي. يتكون هذا النظام من مجموعة من الآبار، تصل التفريغ متدرجة وانحدارية لرصد نوعية المياه الجوفية في المنطقة والسيطرة على أعمدة الارتشاح في حال فشلت الأنظمة الرئيسية والثانوية. تقوم الآبار المتدرجة على تحديد تراكيز المواد الكيميائية المحددة في المياه الجوفية وتكون بمثابة أساس للمقارنة بين تراكيز المواد الكيميائية في المياه المصروفة مع مياه الآبار أسفل التدرج. وبالتالي يوفر هذا النظام آلية إنذار في حال فشل النظام الأولي والثانوي. وإذا كان من الممكن أن يتولد غاز الميتان في مكب النفايات الخطرة، فيجب أن يتم تصميم نظام جمع الغاز بحيث يوفر نقاط كافية للتصريف لكي يتم حرق غاز الميتان المتولد أو الاستفادة منه بشكل مستمر.

عندما يتم جلب حاويات النفايات الى موقع المكب لدفنها، يجب اتخاذ احتياطات معينة لضمان حماية الصحة العامة وسلامة العمال والبيئة. وينبغي أن تكون النفايات مفروزة بالاعتماد على الخصائص الفيزيائية والكيميائية، لكي تدفن المواد المتشابهة في الخلايا نفسها من المكب. إن تعيين الأبعاد الثلاثة للموقع يكون مفيداً في المستقبل لأغراض الاسترداد من هذه الخلايا. و ينبغي الحفاظ على وجود آبار مراقبة لأخذ العينات مع تأمين المراقبة المستمرة، وينبغي أن تؤخذ عينات من التربة العادية الأساسية حول محيط الموقع للتحقق من سلامة مواد البطانة.

عند إغلاق أو اختتام موقع مكب النفايات وعدم قبول أي كمية إضافية من النفايات فإن عمليات التشغيل والصيانة يجب أن تستمر. إذ يجب أن يتم فحص سقف مكب النفايات والمحافظة عليه للحد من عمليات التسرب. كما يجب إدارة المياه السطحية الجارية والمياه التي تم جمعها في الموقع لكي تتم معالجتها. إن الرصد المستمر للمياه السطحية والمياه الجوفية والتربة ونوعية الهواء يعتبر أيضاً أمراً ضرورياً، فقد تحدث إنتفاخات أوتمزق لمواد التغطية إذا تشكلت الغازات الناتجة أو المنطلقة من النفايات إلى السطح. يجب أيضاً الحفاظ على خرائط مخزونات النفايات ودفنها لاستخدام الأراضي في المستقبل، واستصلاح هذه النفايات. كما أن الحفاظ على محدودية الوصول إلى منطقة المكب يعتبرمن العناصر الرئيسية في إدارة ما بعد الاغلاق.

11-7- **الحماية من التلوث Pollution Prevention**

بما أنه من الصعب التحكم ببعض المخلفات الكيميائية أو التخلص منها، فمن المنطقي السؤال أولاً فيما إذا كانت هناك حاجة إلى هذه النفايات بداية.

على جانب آخر من إدارة النفايات فإن الحد من التلوث يعتبر أكثر نجاحا وفعالية من عملية التخلص من مواد النفايات السامة. هذا الأمر بدوره يطرح وبوضوح الحاجة إلى وجود شخص يدرس عمليات التصنيع ويحدد كيف تنتهي بعض المواد الكيميائية عبر مجرى النفايات. فعلى سبيل المثال في حال كان تركيز المعادن الثقيلة مرتفع ضمن مجرى النفايات مثل الكروم والزنك، فمن المحتمل أن هذا التلوث

بالمعادن حدث خلال عمليات الإنتاج، وفي هذه الحالة يجب السؤال عن كيفية منع حدوث هذا التلوث. في معامل الطلاء الكهربائي على سبيل المثال يتم استخدام طرائق مناسبة لمنع إنسكاب المحاليل على الأرض وبذلك توفر على المعمل إجراء عمليات معالجة مكلفة لاستعادة المعادن.

تستخدم العديد من المعامل محاليل حمض الليمون عوضاً عن المحلات العضوية. كما يمكن أن يتم استبدال الماء والمنظفات بمنظفات تعتمد على الأسيتون، حيث أن الغسل باستخدام الماء يتطلب عادة التجفيف بالحرارة، في حين أن الأسيتون يجف من خلال تبخره في الهواء.

إن الحد من التلوث بالمواد الخطرة هو خيار أساسي ومهم للصناعة، وكل الشركات الصناعية الرئيسية في العالم تدرس الطرائق الأنسب للحد من كمية النفايات الخطرة التي تنتج عن فعالياتها.

8-11- التسمم الكيميائي Chemical Toxicity

تملك المواد الكيميائيّة المختلفة المستخدمة في مخابر الكيمياء سميّة واضحة تزداد وتتناقص تبعاً للمادة والشروط المحيطة، ويؤدي التعامل غير الحذر وتداول المواد بشكل عشوائي إلى أضرار شخصيّة وعامة كثيرة. ويحدث التأثر والضرر من هذه المواد بشكل مباشر أو بواسطة الأبخرة الناجمة عنها وتماس هذه وتلك مع أحد أجزاء الجسم الخارجية أو الداخليّة عن طريق دخولها عبر المجاري التنفسية أو قناة الهضم.

تعرف **السميّة** Toxicity بأنها إمكانية المركب الكيميائي لأن يسبب ضرراً للجسم الحساس الذي يكون قابلاً للتأثر به. إذن يمكن أن نؤكد أن التسمم يحصل غالباً عن طريق التنفس أو جهاز الهضم أو عن طريق الامتصاص الجلدي. ويعرف العلم الذي يدرس التسمم بعلم السموم Toxicology. أي هو **العلم الذي يهتم بتأثير المواد السامة على العضويّة الحيّة.**

و **يعرف السُم** أو المادة السامة Poison بأنها الجرعة أو الكميّة من المادة أو العنصر المسبب في إيقاف حياة الأنسجة الحية.

11- 9- أخطار التسمم الكيميائي Chemical Toxicity Danger

يحدث التسمم البشري بالمواد الكيميائيّة نتيجة تخرب الأنسجة الحيّة بتفاعلات كيميائيّة محددة ناجمة عن هذه المواد. ويختلف هذا التأثر عن الأضرار الفيزيائيّة التي تنشأ عن الطاقات الميكانيكيّة الحركيّة أو عن طريق التعرض للإشاعات الخارجيّة أو الحرارة.

وتختلف السميّة بالمواد الكيميائيّة باختلاف هذه المواد، وتتبع درجة التسمم إلى عدة عوامل مختلفة، فبعض المواد تملك أخطاراً أكبر للتسمم من المواد الأخرى، وبنفس الوقت يكون لكل منها أخطار مختلفة ونوعيّة فبعض المواد تتصف بالسميّة الواضحة للكبد أوالكلية، بينما تسمم بعض المواد الدماغ خاصة ولا تتصف بسميّة واضحة على أعضاء أخرى. وبذلك نجد أن السميّة تملك أثراً نوعياً محدداً لأنسجة معينة ، وأثراً كمياً يتحدد بكميّة المادة التي تبدي العضويّة تجاهها مظاهر التسمم المختلفة.

11-10- الآثار الكيفيّة للتسمم الكيميائي Chemical Toxicity Qualitative Effects

تحدد هذه الآثار التسمميّة بتعداد تأثيرالأنسجة والأعضاء وبطبيعة التغيرات السميّة. وتصنف الأضرار هنا بالموضعيّة أو الجهازيّة Systemic تبعاً للحال. ونعني بالأضرارالموضعيّة تلك المحددة بمساحة معينة من الجسم التي تقع بتماس مع المادة السامة، وأكثر الحالات شيوعاً في هذا المفهوم هي تسمم الجلد والعيون يمكن أن يضاف إلى ذلك تسمم الأنف والبلعوم والرئة بعد التنفس ودخول المادة السامة إليها، وكذلك الفم والمعدة وحتى الأمعاء عند ابتلاع المادة السامة عن طريق الفم.

ويقصد بالأضرار الجهازيّة، حدوث الأضرار لجهاز محدد بعد امتصاص المادة الكيميائيّة السامة داخل الجسم ووصولها إلى الدم وسريانها في مجاري الدورة الدمويّة. ويتم التمييز بين الآثار الموضعيّة والجهازيّة لأنها لا تبدي تأثيرات متشابهة أو متوازيّة في حالة التعرض للمواد الكيميائيّة المختلفة. وتتباين الآثار السميّة الموضعيّة والجهازيّة أيضاً باختلافات واضحة تبعاً لنوع ومدة التعرض للمادة السامة وخطورتها على الصحة والحياة. فمن جهة أولى قد تكون هذه الآثار خفيفة مؤقتة ولا تؤدي إلى أخطار

جديّة للحياة، بينما تكون من ناحية أخرى شديدة الخطورة. على كُلٍّ فإن طبيعة الآثار السامة الحاصلة تتحدد بدرجة واسعة بطبيعة المواد السامة والأخطار المتنوعة التي يمكن أن تنشأ عنها ، وبالتالي ترتبط بذلك الإجراءات التي لابد منها لتأمين الأمن والسلامة في المخابر الكيميائيّة و المنشآت الصناعيّة.

11-11- الآثار الكميّة للتسمم الكيميائي Chemical Toxicity Quantitative Effects

يقصد بالآثار الكميّة المقادير من المواد الكيميائيّة السامة أو شدة التعرض لها بحيث يحدث تسمم نوعي محدد، أو يؤدي ذلك إلى فعل تسممي واضح. وتحدد كميّة المادة الكيميائيّة السامة بوزن محدد مقابل كيلو غرام واحد من وزن العضويّة الحيّة للإنسان أو الحيوان. وتحدد شدة التعرض بتركيز المادة السامة ومدة التعرض لها. ويشار إلى القياسات الكميّة العاديّة للتسمم بالجرعات أو شدة التعرض القاتلة (في الدراسات التجريبيّة) صفر بالمائة أو /50/ بالمائة أو 100 بالمائة لمجموعة من الحيوانات التجريبيّة المخبريّة. وعند الحديث عن أمور السلامة والأمن في المخابر فإننا نهتم ليس بحالات التسمم الحديّة المؤذية والمؤديّة إلى موت العضويّة الحيّة، وإنما بتلك الجرعات التي يتعرض لها الكائن الحي والتي تؤدي للشعور بالأذى، والتي توصف بقيم عظمى مسموح بها من هذه المواد. وفي الواقع فإن الجرعة العظمى التي يمكن ابتلاعها يومياً بسلام من مواد كيميائيّة مختلفة تختلف بشدة تبعاً للمادة المعينة ويتراوح ما بين جزء من الميكروغرام وحتى عدة غرامات، وبذلك فإنه من أجل المواد ضعيفة السميّة يصل التحمل إلى /10/ بالمائة وحتى /20/ بالمائة من الغذاء الكلي الداخل إلى الجسم في اليوم ، وتصل تراكيز المواد الملوثة في الهواء أيضاً إلى قيم مختلفة تبعاً لطبيعة المادة وتتراوح ما بين جزء من الميكروغرام وحتى عدة ميلي غرامات في المتر المكعب من حجم الهواء. تملك بعض المواد مثل البروم السائل صفة مهيجة قويّة جداً بحيث أن التماس مع هذه المادة لعدة ثوان فقط يؤدي إلى حدوث حروق موضعيّة. بينما لا تسبب مواد أخرى مثل ذلك التأثير إلاّ نتيجة تعرض يومي ولفترة طويلة لتسبب نفس الشدة من الأذى والضرر للعضويّة، وبالتالي يتراوح الحد الأدنى للجرعة السامة من أجزاء من ميلي غرام قد لا يلاحظ وجودها على سطح الجلد، وحتى كمّيات كبيرة جداً.

12-11-1- التسمم الحاد والمزمن Chronic and Acute Toxicity

تتبع الآثار التسمميّة للعضويّة الحيّة إلى زمن التعرض للمواد الكيميائيّة السامة وإلى تركيز هذه الأخيرة وإلى درجة السميّة الخاصة بها، وهكذا فقد نجد أن لمادتين مختلفتين نفس الدرجة من السميّة لدى استنشاقها لمرة واحدة أو لدى ابتلاعها مرة واحدة أيضاً. ويختلف الحال عندما يجري التعرض اليومي لهما، سواء عن طريق التنفس أو عن طريق قناة الهضم زمناً طويلاً.

ويعرف **التسمم الحاد:** بأنه طبيعة التسمم الحاصل خلال تعرض قصير الزمن للمادة السامة. ولا يعني ذلك تعريفاً دقيقاً لأن مفهوم الزمن القصير، مفهوم نسبي، وعادة يعني التعرض مرة واحدة سواءً عن طريق التنفس أو الهضم أو تماس وحيد مع العيون أو الجلد أو التعرض لمرة واحدة لهواء ملوث خلال زمن يصل الى 8-24 ساعة في بعض الأحيان.

ويعرف **التسمم المزمن:** بأنه ذلك التسمم الحاصل لدى تعرض جسم العضويّة إلى تأثير المادة أو المواد السامة خلال زمن طويل، وكذلك فإنه لا يمكن تحديد دقيق لهذا الزمن الطويل، وعادة يعني بذلك تعرضاً يومياً يمتد خلال أسابيع أو أشهر وحتى سنوات عدة. وعلى سبيل المثال يؤدي التعرض للراديوم بابتلاع كميّة منه لمرة واحدة إلى تسمم مزمن لأن كميّات منه تبقى في الجسم لسنوات عديدة بينما يجب أن يتم التعرض لمواد أخرى، بشكل متتالٍ ومكرر، زمناً طويلاً قبل حدوث التسمم المزمن بوضوح. وعموماً تغلب هذه الصفة على حالة التسمم المزمن والذي يحدث خلال زمن طويل نسبياً.

12- 11 -2- القيمة الحديّة الأوليّة Threshold Limit Values (TLV)

وهي قيمة التركيز الذي تعبر عنه بعض المراجع بمصطلح التركيز الحدي الأعظمي المسموح به. وتعبر عن الجرعة التي لا تسبب حدوث تغيرات غير مرغوبة في الجسم الحي كحدوث تهيجات وأضرار صحيّة، وتقدر هذه القيمة بواحدة الجزء من المليون (ppm).

12-11-3- الجرعة الحديّة المميتة (MLD) Minimal Lethal Dose

هي الجرعة من المادة السامة مقدرة بواحدة الوزن والتي تؤدي إلى مصير محتوم هو الموت، ويستعمل عادة الواحدة بالميلغرام من السُم لكل كيلوغرام واحد من الجسم الحي، كما أن الشكل الأكثر استعمالاً في السموم الصناعيّة هي الكميّة التي تقتل نصف المجموعة الحيوانيّة وهذا ما يطلق عليه اختبار **الجرعة المميتة** 50% (LD_{50}) (Lethal Dose 50-Percent). وهي تقدر أيضاً بواحدة (ملغ/كغ من وزن الجسم).

أما مصطلح **التركيز المميت**50 (LC_{50}) Lethal Concentration 50: فيقصد به تركيز المادة الكيميائية التي اذا انتشرت عن الطريق التنفسي سوف تقوم بقتل 50% من الأحياء خلال 4 ساعات من تعرضهم للخطر (تركيز الانتشار بواحدة ppm).

12-12- كيفية التعرض للسموم Kinds of Toxicants Exposure

يقصد بذلك كيفية انتقال المواد الكيميائيّة من المصادر المختلفة إلى العضويّة مما يحدث تأثراً مباشراً بالمادة الكيميائيّة وخلال زمن لايقل عن قدر معين أيضاً.

12-12-1- التماس مع الجلد والعيون Contact with Eyes and Skin

إن التماس الكيميائي مع الجلد والعيون هو أخطر أنواع التعرض للمواد الكيميائيّة السامة لكثرة شيوعه وتكراره ، فقد يحدث ذلك لدى العمل في المخابر أو في الصناعة الكيميائيّة. لذلك تتكررالإرشادات للحيلولة دون حدوث هذا النوع من الإصابات قدر الإمكان. وفي غالبيّة الأحوال يؤدي التماس المستمر للكيميائيات مع الجلد إلى حدوث تهيجات مختلفة أوحروق، ولكن بعض الكيميائيات يجري امتصاصها إلى داخل الجلد بسرعة ملحوظة، وفي مثل هذه الأحوال يحدث التسمم المزمن أو النوعي أو كلاهما معاً، مما يتلف بعض الأنسجة المحددة كلاً أو جزءاً.

ويحظى تماس الكيميائيات مع العيون باهتمام خاص، لأن هذه الأعضاء ذات حساسيّة فائقة للمواد الكيميائيّة، وتتصف غالبيّة الكيميائيات بتهيج العيون والاحساس بالحرقة، وبتزايد الأذى حتى حالة فقدان الرؤية في غالبيّة الحالات عند التماس المباشر والطويل مع هذه الكيميائيات.

12-12-2- التنفس والاستنشاق Inhalation

يعتبر تنفس واستنشاق الهواء الملوث بالغازات والأبخرة والغبار والدخان نوعاً من التعرض الخطر على نطاق واسع، بسبب الحساسيّة الخاصة لجهاز التنفس. وإمكان دخول المواد السامة بسهولة، عبر أغشية هذا الجهاز مباشرة إلى مجرى الدم. ويكون تنفس كمّيات صغيرة من المواد السامة كافياً لإحداث التسمم خلال زمن قصير، وبشكل مباشر. وتصل التراكيز السامة للعديد من المواد الكيميائيّة وخاصة الطيارة والتي تملك ضغط بخار مشبع كبير في الشروط العاديّة من درجة الحرارة والضغط إلى قيم صغيرة جداً لاتتجاوز عدة أجزاء من مليون من الغرام لكل كيلو غرام من جسم الإنسان.

12-12-3- البلع عن طريق الفم Swallow

يصنف ابتلاع الكيميائيات عن طريق الفم إلى صنفين:

- حدوث الابتلاع بشكل مقصود وإرادي.
- حدوث الابتلاع بشكل عرضي غير مقصود.

ويحدث الشكل الثاني للتعرض الكيميائي لدى تلوث الأيدي والوجه خلال العمل المخبري أوالصناعي، وكذلك من تلوث الطعام والشراب في منطقة العمل، الحاوية على المواد الكيميائيّة السامة. وقد تحدث هذه الأمور بشكل عرضي غير مقصود خلال التعامل مع الكيميائيات بطريقة أو بأخرى. وتكون هذه الحالات هامة وخاصة في حالة التعامل مع الرصاص والزئبق والزرنيخ وماشابه ذلك.

أما ابتلاع الكيميائيات السامة عن قصد وإرادة مباشرة فهو لا علاقة له بالأمن والسلامة المخبريّة والصناعيّة.

المراجع العلمية

أ - المراجع العربية

١- نحال، ابراهيم 1998: أساسيات علم البيئة وتطبيقاته – منشورات جامعة حلب.

٢- موسى، علي 2000: التلوث البيئي – دار الفكر، 424 صفحة، دمشق.

٣- درويش، عبد الكريم 1997: معالجة المياه – دار المعرفة، 309 صفحات، دمشق.

٤- خوري، ميشيل 1998: قوّة الحيّ "مبادئ في علم البيئة" – منشورات وزارة الثقافة، 213 صفحة، دمشق.

٥- كامل، محمد 1983: المناخ والأرصاد الجوية – منشورات جامعة حلب.

٦- كامل، محمود 1981: التلوث والأمن الصناعي – منشورات جامعة حلب.

٧- عالم الفكر 2004، المجلد 32: الإنسان والبيئة – مجلة دورية محكمة تصدر عن المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب، الكويت.

ب - المراجع الأجنبية

1- Daniel A. Vallero; "Environmental Contaminants: Assessment and Control", Elsevier Academic Press, 2004.

2- "The Environment: Challenges for the Chemical Sciences in the 21st Century", National Academy of Sciences, 2003.

3- J. J. Peirce, P. A. Vesilind, R. F. Weiner; "Environmental Pollution and Control, 4th edition, Elsevier Science & Technology Book, 1997.

4- Vladimir N. Bashkin; "Environmental Chemistry Assian Lessons", Kluwer Academic Publishers, 2003.

5- R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden; "ENVIRONMENTAL ORGANIC CHEMISTRY", 2ed Edition, John Wiley & Sons, 2003.

6- "Global Environmental Outlook 3", United Nation Environmental Programme; UNEP, Earthscan Publications Ltd, 2002.

7- Manahan Stanley; "Environmental Chemistry" 7th Edition, Lewis Publishers is an imprint of CRC Press LLC, 2000.

8- "NSCA Pollution Handbook", National Society for Clean Air and Environmental Protection, United Kingdom, (2000).

9- J. Dillon, R. Watson and C. Tosunoglu; "Chemistry and the Environment", The Royal Society of Chemistry, 1993.

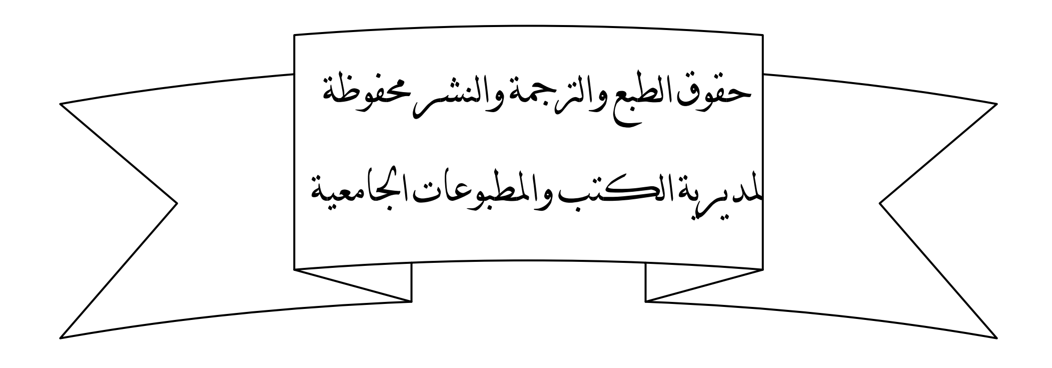
تم تدقيق الكتاب علمياً من قبل:

الدكتور	الدكتور	الدكتور
ماهر كرمان	**سعد انطاكلي**	**عامر بوادقجي**

تم تدقيق الكتاب لغوياً من قبل:

الدكتور

محمد حسن عبد المحسن



Aleppo University Publications
Faculty of Science



Environmental Chemistry

By

Dr. Nael YASRI **Dr. Hassan SEDDIK**

Academic Year
2010-2011